

**Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Curso de Pós-Graduação em Química**



**Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de pseudo Redes
Poliméricas Interpenetradas (pseudo-RPIs) à Base de Resina
Epóxi para Aplicações na Área Odontológica**

Tese de Doutorado

Robério Marcos Alcântara

Orientadora: Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra

Agradecimento Especial

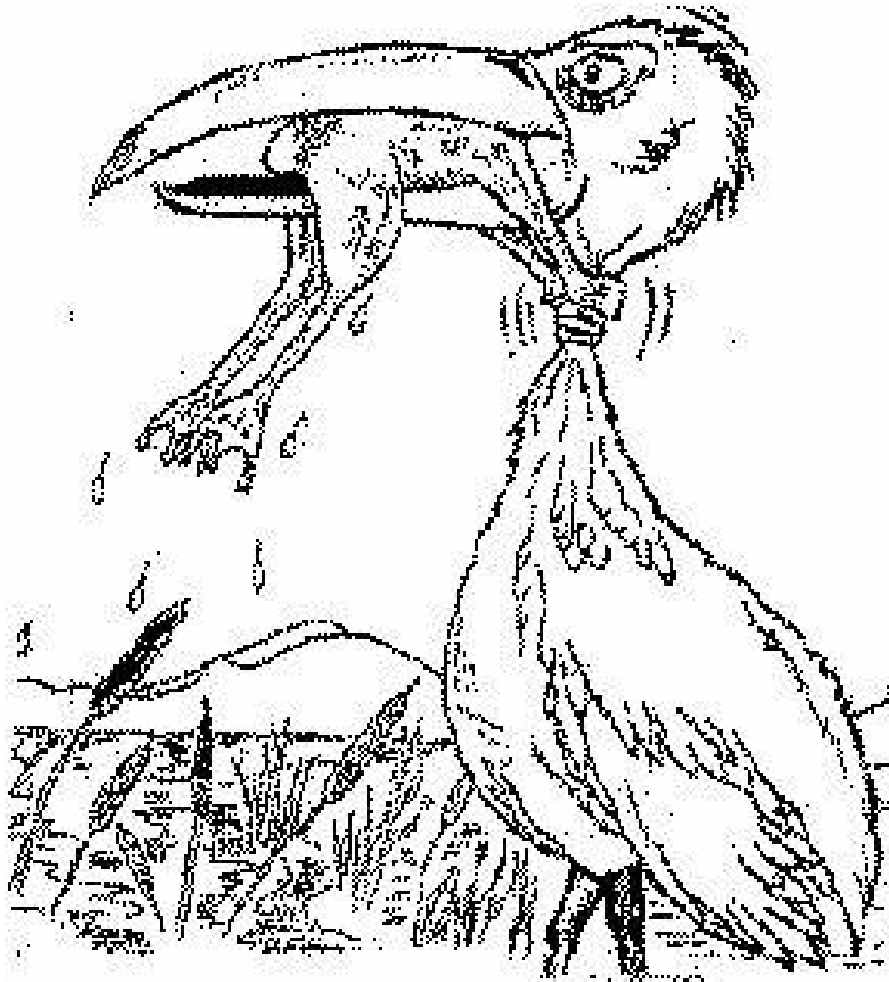
À Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra pela orientação,
dedicação e profissionalismo na elaboração do trabalho.

À Profa. Dra. Glaucione Gomes de Barros pelo carinho,
apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Dedicação

Aos meus filhos Nathália Cabral Alcântara e Arthur Rodrigues Alcântara

À **Bisa Yedda**
IN MEMORIAN



Never ever give up!

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	viii
Apresentação do Trabalho.....	1
Capítulo I – Introdução.....	3
I.1. Definição, Histórico e Desenvolvimento das RPIs.....	5
I.2. Aplicações Tecnológicas e Razões de Produção das RPIs.....	11
I.3. Propriedades e Aplicações Tecnológicas das Resinas Epóxi....	14
I.4. Aplicações das Resinas Epóxi na Área Odontológica.....	15
I.5. Objetivos do Trabalho.....	17
Capítulo II – Revisão Teórica.....	19
II.1. Formação, Morfologia e Propriedades Termodinâmicas das RPIs	21
II.1.1. Formação das RPIs.....	21
II.1.2. Termodinâmica e miscibilidade.....	22
II.1.3. Domínios de fase e morfologia de RPIs.....	25
II.1.4. Cinética de formação de RPIs.....	26
II.2. Resinas Epóxi: Caracterização, Reações e Propriedades.....	28
II.2.1. Caracterização das resinas epóxi.....	28
II.2.2. Processo de reticulação	30
II.2.3. Agentes de cura	34
II.2.4. Mecanismo de cura	37
II.2.5. Aceleradores.....	40
II.2.6. Diluentes.....	40

II.3. Parâmetros de processamento das resinas epóxi.....	42
II.3.1. Cálculo estequiométrico.....	42
II.3.2. Funcionalidade das resinas epóxi.....	43
II.3.3. Viscosidade.....	44
II.3.4. Tempo de manuseio.....	44
II.3.5. Tempo de gel.....	44
II.3.6. Ciclo de cura.....	45
 II.4. Propriedades físicas a serem consideradas nos materiais poliméricos.....	 45
 II.4.1. Propriedades mecânicas.....	 47
II.4.1.1. Ensaio de tração.....	48
II.4.2. Propriedades térmicas	50
II.4.2.1. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	51
II.4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	56
II.4.2.3. Análise Termo-mecânica (TMA).....	57
 II.4.3. Outras propriedades a serem consideradas no estudo dos materiais poliméricos.....	 63
II.4.3.1. Densidade	63
II.4.3.2. Variação dimensional	64
 Capítulo III – Parte Experimental.....	 65
 III.1. Reagentes.....	 67
III.2. Metodologia e Equipamentos.....	68
III.2.1. Caracterização da resina epoxi (TGDDM)	68
III.2.2. Preparação das redes poliméricas à base de resina epóxi (TGDDM) curada com etilenodiamina (EDA) e trietilenotetramina (TETA).....	 69
III.2.3. Síntese das pseudo-RPIs a partir da resina epóxi curada com EDA ou TETA.....	 69

III.2.4. Medidas físicas usadas na caracterização das redes poliméricas e das pseudo-RPIs.....	70
III.2.4.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	70
III.2.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
III.2.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	72
III.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
III.2.4.5. Análise mecânica.....	72
III.2.4.6. Análise Termomecânica (TMA).....	73
III.2.4.7. Densidade.....	74
III.2.4.8. Variação dimensional.....	75
 Capítulo IV – Resultados, Discussões e Conclusões.....	 77
IV.1. Caracterização da resina epóxi (TGDDM).....	79
IV.1.1. Análise Elementar (CHN).....	79
IV.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	79
IV.1.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN-¹H).....	80
IV.1.4. Conclusão.....	83
 IV.2. Caracterização das redes poliméricas à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA.....	 85
IV.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	85
IV.2.3. Análise Térmica (DSC e TGA)	89
IV.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	95
IV.2.4. Conclusão.....	96
 IV.3. Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença de poliestireno (PS).....	 97
IV.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	97
IV.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	99
IV.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	101
IV.3.4. Análise mecânica.....	105
IV.3.5. Conclusão.....	107

IV.4. Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença poli metacrilato de metila (PMMA).....	109
IV.4.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	109
IV.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	113
IV.4.3. Análise Termomecânica (TMA).....	116
IV.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	117
IV.4.5. Análise mecânica.....	120
IV.4.6. Densidade.....	122
IV.4.7. Variação dimensional	123
IV.4.8. Conclusão.....	124
 IV.5. Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença poli acrilato de terc-butila (PtBA).....	 125
IV.5.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	125
IV.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA).....	129
IV.5.3. Análise Termomecânica (TMA)	132
IV.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	133
IV.5.5. Análise mecânica.....	136
IV.5.6. Densidade.....	138
IV.5.7. Variação dimensional	139
IV.5.8. Conclusão.....	140
 Conclusões Gerais.....	 141
 Propostas e Futuros Trabalhos.....	 143
 Referências Bibliográficas.....	 145
 Publicações.....	 159
 Annotations notebook.....	 209

Capítulo I

Figura 1.1	Redes Poliméricas Interpenetradas (RPIs) e (Pseudo-RPIs).....	5
Figura 1.2	Levantamento bibliográfico feito na Web of Science em 2000, sobre Redes Poliméricas Interpenetradas (RPIs), Resina epóxi (RPIs) e Cinética (RPIs).....	10

Capítulo II

Figura 2.1	Esquema da rota de síntese de RPI sequencial (I) e RPI simultânea (II).....	21
Figura 2.2	Diagrama de fases metaestável na forma de tetraédrica, mostrando os planos de gelação para ambas as redes. A curva A-D representa os pontos onde ambas as gelações ocorre simultaneamente. A curva do plano horizontal representa a gelação de porção de acrílico (nBA), enquanto a curva do plano vertical representa a gelação do epóxi (EP)...	24
Figura 2.3	Estrutura Molecular da Resina Epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol – A.....	28
Figura 2.4	Estrutura Molecular da Resina Epóxi Tetraglicidil Diamino Difenil Metano.	29
Figura 2.5	Estrutura Molecular da Resina Epóxi – Novolak	29
Figura 2.6	Representação esquemática do processo de cura. Começa com estágio (a) de monômeros, procede via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel de massa não completamente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado.....	31
Figura 2.7	Diagrama de tempo–temperatura–transformação da cura de um termorígido.....	32
Figura 2.8	Agente de cura catalítico e co-reativo.....	38
Figura 2.9	Reações de amins com o anel epóxi.....	39
Figura 2.10	Representação de um corpo de prova para o ensaio de tração.....	48
Figura 2.11	Gráfico de tensão em função da deformação de um material.....	49
Figura 2.12	Curvas características de tensão–deformação para cinco tipos de materiais poliméricos.....	50

Índice de Figuras

Figura 2.13	Termograma de DSC utilizado para determinação do tempo gel.....	52
Figura 2.14	Termograma esquemático da varredura isotérmica obtida por DSC na cura de uma resina epóxi.....	53
Figura 2.15	Termograma esquemático da varredura dinâmica obtida por DSC para determinação do grau de conversão ou cura.....	56
Figura 2.16	Análise termomecânica (TMA); a) expansão / penetração, b) extensão, c) flexão e d) torção.....	58
Figura 2.17	Curva de TMA de um material polimérico.....	59
Figura 2.18	Os coeficientes de expansão térmica do Poliestireno (PS), determinados, a partir dos dados experimentais (v_i, T_i), utilizando a equação 2.22 e o programa Mathcad 6 plus.....	63

Capítulo III

Figura 3.1	Característica da resina epóxi a) antes e b) após adição de acrilato de t-butila.....	70
Figura 3.2	Representação de um corpo de prova “dogbone”.....	73
Figura 3.3	Suporte das amostras no TMA	73
Figura 3.4	Vista em perspectiva do molde de alumínio para moldagem das amostras na forma cilíndrica.....	75
Figura 3.5	Visão em perspectivas do corpo de prova cilíndrico.....	76

Capítulo IV

Figura 4.1	Espectro infravermelho da resina comercial (MY-720) à temperatura ambiente.....	80
Figura 4.2	Representação tridimensional da molécula da resina epóxi (TGDDM).....	81
Figura 4.3	Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN – ^1H), 250 MHz da resina epóxi comercial (MY-720).....	82
Figuras 4.4 e 4.5	Espectros no infravermelho na região de 3800 a 2600 cm^{-1} da resina epóxi com EDA (a) e TETA (b) à temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.....	86
Figuras 4.6 e 4.7	Espectros no infravermelho na região de 1800 a 650 cm^{-1} da resina epóxi com EDA (a) e TETA (b) à temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.....	88
Figura 4.8	Termogramas de DSC da resina epóxi com agente de cura EDA à 40 $^{\circ}\text{C}$: a) 0 hora; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 4 horas; e) 12 horas.....	89

Índice de Figuras

Figura 4.9	Termogramas de DSC da resina epóxi com agente de cura TETA à 40 °C: a) 0 hora; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 4 horas; e) 12 horas.....	90
Figura 4.10	Variação do grau de conversão em função do tempo (40 °C).....	91
Figura 4.11	Representação hipotética de uma provável unidade de repetição de rede polimérica a partir da (TGDDM) curada com etilenodiamina (EDA).....	92
Figura 4.12	Representação hipotética de uma provável unidade de repetição de rede polimérica a partir da (TGDDM) curada com trietilenotetramina (TETA).....	92
Figura 4.13	Curvas termogravimétricas. Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura EDA; Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura TETA.....	93
Figura 4.14	Micrografias de MEV (4000X). a) Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura EDA; b) Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura TETA.....	95
Figura 4.15	Espectro no infravermelho na região de 1800 a 600 cm⁻¹, antes e após a síntese das pseudo-RPIs: Composição de PS / TGDDM: 8 / 92 (massa em % do estireno / da resina epóxi). a) Resina epóxi curada com EDA ; b) Resina epóxi com EDA e estireno antes da cura; c) Resina epóxi com EDA e estireno após a cura	97
Figura 4.16	Espectro no infravermelho na região de 900 a 650 cm⁻¹, antes e após síntese da pseudo-RPIs: Composição de PS / TGDDM: 8 / 92 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi curada com EDA; b) Resina epóxi com EDA e estireno antes da cura ;c) Resina epóxi com EDA e estireno após a cura	98
Figura 4.17	Curvas termogravimétricas das pseudo-RPIs à base de resina Epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença de poliestireno (PS). Composição PS / TGDDM: 2 / 98; 6 / 94 e 8 / 92 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %).....	100

Índice de Figuras

Figura 4.18	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com EDA (X4000). Composições de PS / TGDDM: a) 2 / 98; b) 6 / 94; c) 8 / 92 (massa de estireno em % / massa a resina epóxi em %)	102
Figura 4.19	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com EDA (X4000). Composições de PS / TGDDM: a) 10 / 90; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de estireno em % / massa a resina epóxi em %)	103
Figura 4.20	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com TETA (X4000). Composições de PS / TGDDM: a) 10 / 90; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de estireno em % / massa a resina epóxi em %)	104
Figura 4.21	Propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA. a) Módulo de Young versus composição de PS / TGDDM; b) Tenacidade versus composição de PS / TGDDM; c) Tensão de ruptura versus composição de PS / TGDDM	106
Figuras 4.22 e 4.23	Espectros no infravermelho na região de 1800 a 700 cm^{-1} , antes e após a síntese da pseudo-RPIs curada com EDA (a) ou TETA (b): Composição de PMMA / TGDDM: 10 / 90 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi curada com EDA ou TETA; b) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila antes da cura; c) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila após a cura	110
Figuras 4.24 e 4.25	Espectros de infravermelho na região de 1770 a 1690 cm^{-1} , antes, durante e após a síntese das pseudo-RPIs: Composição de PMMA / TGDDM: 10 / 90 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi com EDA (a) ou TETA (b) e metacrilato de metila antes da cura; b) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de durante cura; c) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila após a cura	112
Figuras 4.26 e 4.27	Curvas termogravimétricas das pseudo-RPIs à base de resina Epóxi (TGDDM) curada com EDA (a) ou TETA (b) e Poli metacrilato de metila (PMMA). TGDDM curada com EDA ou TETA. Composição PMMA / TGDDM: 10 / 90; 20 / 80 e 8 / 92 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %)	115

Índice de Figuras

Figura 4.28	Coeficientes de expansão térmica das pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA e Poli metacrilato de metila (PMMA). TGDDM curada com EDA e TETA. Composição PMMA / TGDDM: 0 / 100); 10 / 90; 20 / 80 e 30 / 70. (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %)	116
Figura 4.29	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curadas com EDA (X4000). Composições de PMMA / TGDDM: a) 10 / 90); b) 20 / 80; c) 30/ 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa a resina epóxi em %) ...	118
Figura 4.30	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curadas com TETA (X4000). Composições de PMMA / TGDDM: a) 10 / 90); b) 20 / 80; c) 30/ 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa a resina epóxi em %) ...	119
Figura 4.31	Propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA.a) Módulo de Young versus composição de PMMA / TGDDM; b) Tenacidade versus composição de PMMA / TGDDM; c)Tensão de ruptura versus composição de PMMA / TGDDM	121
Figura 4.32	Densidade das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %)	122
Figura 4.33	Variação dimensional das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %)	123
Figuras 4.34 e 4.35	Espectros no infravermelho na região de 1800 a 700 cm⁻¹, antes e após a síntese das pseudo-RPIs curada com EDA (a) ou TETA (b): Composição de PtBA / TGDDM: 10 / 90 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi curada com EDA ou TETA; b) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila antes da cura ; c) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila após a cura	126

Índice de Figuras

Figuras 4.36 e 4.37	Espectros de infravermelho na região de 1770 a 1690 cm^{-1} , antes, durante e após a síntese das pseudo-RPIs: Composição de PtBA / TGDDM: 10 / 90 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila antes da cura; b) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila durante a cura; c) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila pós a cura.....	128
Figuras 4.38 e 4.39	Curvas termogravimétricas das pseudo-RPIs à base de resina Epóxi (TGDDM) curada com EDA (a) ou TETA (b) e Poli acrilato de t-butila (PtBA). TGDDM curada com EDA ou TETA. Composição PtBA / TGDDM: 10 / 90; 20 / 80 e 8 / 92. (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).....	130
Figura 4.40	Coeficientes de expansão térmica das pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA e Poli acrilato de t-butila (PtBA). TGDDM curada com EDA e TETA. Composição PtBA / TGDDM: 0 / 100; 10 / 90; 20 / 80 e 30 / 70. (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).....	132
Figura 4.41	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com EDA (X4000). Composições de PtBA / TGDDM: a) 10 / 90 ; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).....	134
Figura 4.42	Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com TETA (X4000). Composições de PtBA / TGDDM: a) 10 / 90 ; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).....	135
Figura 4.43	Propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA. a) Módulo de Young versus composição de PtBA / TGDDM; b) Tenacidade versus composição de PtBA / TGDDM; c) Tensão de ruptura versus composição de PtBA / TGDDM.....	137
Figura 4.44	Densidade das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).....	138
Figura 4.45	Variação dimensional das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).....	139

Índice das Tabelas

	Pag.
Tabela 1 Tipos de Redes Poliméricas Interpenetradas (RPIs).....	7
Tabela 2 RPIs comercializadas.....	13
Tabela 3 Agentes de cura amina	35
Tabela 4 Anidridos de ácidos carboxílicos.....	36
Tabela 5 Alguns principais diluentes reativos para resinas epóxi.....	41
Tabela 6 Análise Elementar (CHN).....	79
Tabela 7 Efeito da reatividade do agente de cura na formação e estabilidade térmica das redes poliméricas quando curada com EDA ou TETA.....	94
Tabela 8 Análise termogravimétrica.....	99
Tabela 9 Deslocamento do pico da carbonila (C=O) em função do tempo.....	111
Tabela 10 Análise termogravimétrica (TGA).....	114
Tabela 11 Deslocamento do pico da carbonila (C=O) em função do tempo.....	127
Tabela 12 Análise termogravimétrica (TGA). Pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM.....	131

Agradecimentos

Ao Prof. PhD. **Laurence A. Belfiore** do Department of Chemical and Bioresource Engineering, Colorado State University (CSU), por me acolher em seu laboratório, pela atenção, carinho, incentivo e dedicação. Seu domínio e conhecimento em físico-química ampliaram a minha visão na área dos polímeros.

Ao Prof. Dr. **Izo Milton Zani** do Departamento de Estomatologia da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela sua disponibilidade, atenção e amizade. Os frutos desta pesquisa são resultado da sua excelente acolhida.

Aos meus colegas **Das, Erik, MaryPat, Sum** e **Kurt** pela excelente convivência e amizade no Polymer Physics and Engineering Laboratory, Department of Chemical and Bioresource Engineering, Colorado State University (CSU).

Aos meus pais **José Vale Alcântara** e **Ivanira Marcos Alcântara**, irmãos **Robson Marcos Alcântara** e **Roberto Marcos Alcântara** pelo apoio demonstrado.

Aos **Professores** do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), cuja confiança e incentivo tornaram possível este objetivo ser alcançado.

À **Graça** e ao **Jadir**, funcionários do curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela amizade e colaboração direta e/ou indireta neste trabalho.

Aos meus verdadeiros **amigos e colegas** pelo apoio demonstrado e pelo convívio durante o curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ao Prof. Dr. **Carlos Camiza Fortes**, da Universidade Católica de Brasília (UCB), pela atenção, preocupação e amizade.

Aos Profs. Drs. **Edgardo Garcia, Gerimário Freitas de Souza e Maria José Araújo Sales**, do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), pela carinhosa acolhida, apoio, orientação e amizade.

Aos amigos **Ana Paula, Maria Aparecida, Sidnei, Karen, Daisy, Glauciete e Thiago** do Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB), pelo apoio, preocupação e carinho demonstrados nestes anos.

Ao Prof. **Alfredo Scheuer**, pela revisão, correções e sugestões, que muito contribuíram para a compreensão e o entendimento.

Aos responsáveis pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a CAPES, por viabilizarem minha Pós-Graduação.

Aos Drs. **Suzy Rodrigues Alves e Edson Lopes de Mendonça** pelo carinho, apoio e amizade que sempre demonstraram.

A todos os outros que, direta ou indiretamente, me auxiliaram na elaboração deste trabalho.

Resumo

Pseudo-redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) foram sintetizadas a partir de resina epóxi, N', N' - tetraglicidil - 4,4' - difenil diamina metano, TGDDM, (Araldite, MY - 720), e estireno (S), metacrilato de metila (MMA), acrilato de t-butila (tBA), respectivamente. As sínteses foram realizadas simultaneamente ou sequencialmente usando como agente de ligação cruzada etilenodiamina, EDA ou trietilenotetramina, TETA e como iniciador, peróxido de benzoila. A estrutura da resina TGDDM foi confirmada por espectroscopia no infravermelho, análise elementar e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

As redes poliméricas produzidas a partir da resina epóxi curada com etilenodiamina (EDA) ou trietilenotetramina (TETA), bem como as pseudo-RPIs foram investigadas por técnicas de espectroscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmicas (DSC, TG, TMA) e mecânica. A calorimetria diferencial exploratória (DSC) mostrou que o grau de conversão máximo da resina (α) foi alcançado após 4 horas de cura à 40 °C para ambos agentes de cura (EDA ou TETA). A reatividade da resina TGDDM com o agente de cura TETA foi aproximadamente igual à com o agente de cura EDA.

Pseudo-RPIs de resina epóxi e PS foram produzidas nas composições de: 2/98, 6/94 e 8 /92 (massa de monômero, % / massa da resina epóxi, %) usando-se os agentes de cura EDA ou TETA. Pseudo-RPIs baseadas em resina de epóxi curada com EDA ou TETA, e PMMA ou PtBA foram produzidas nas composições de: 10 / 90, 20 / 80 e 70 / 30 (massa de monômero, % / massa da resina epóxi, %). A polimerização dos monômeros nos sistemas TGDDM / PS e TGDDM/PMMA foi evidenciada através de espectroscopia no IV tendo-se como base: i) o deslocamento de banda característica, $\delta_{C=C}$, do monômero vinílico (S) após a polimerização; ii) o deslocamento da banda

característica de carbonila, $\nu_{C=O}$, do monômero vinílico (MMA), após a polimerização. Tal evidência não ficou clara no sistema TGDDM / PtBA.

A estabilidade dos sistemas TGDDM / PS, TGDDM / PMMA e TGDDM / PtBA com composições de polímero menor que 10% foi similar à da resina de epóxi curada com EDA ou TETA, respectivamente. O coeficiente de expansão térmica aumentou com a composição de PMMA e PtBA no sistema, respectivamente, e independe do agente de cura usado.

O sistema TGDDM / PS nas composições de 2 / 98, 6 / 94 e 8 / 92 (massa de monômero, % / massa da resina de epóxi, %) apresentou morfologia com superfícies lisas e delaminadas. Para as composições de 30 / 70, o sistema apresentou aglomerados de fase tornando-se mais compactos e densos com o aumento da composição de PS no material. Os sistemas TGDDM / PMMA e TGDDM / PtBA mostraram morfologias semelhantes (uniforme e homogênea) independentes da composição. O agente de cura e a densidade de reticulação não afetaram a estrutura morfológica destes materiais.

O módulo de elasticidade, tensão de ruptura e dureza, aumentaram sinergisticamente quando a resina epóxi foi curada com EDA e TETA à 40°C na presença de 10 % de MMA e tBA, respectivamente. O sistema TGDDM / PS não apresentou variação significativa nas suas propriedades mecânicas comparativamente à da resina curada com EDA e TETA, respectivamente.

A variação dimensional linear dos sistemas TGDDM / PMMA e TGDDM / PtBA apresentou contração de até 0,15 % após a polimerização do respectivo monômero MMA ou tBA na composição de até 20%. A velocidade de polimerização do monômero no sistema apresentou efeito significativo sobre as propriedades de contração dos materiais. O sistema TGDDM / PMMA com composição acima de 20% de PMMA mostrou maior contração linear.

O sistema TGDDM / PtBA mostrou-se pelas propriedades apresentadas potencialmente útil para aplicações odontológicas.

Abstract

Pseudo-interpenetrating polymer networks (pseudo-IPNs) were synthesized from the epoxy resin, N', N'- tetraglycidyl - 4,4'- diamine diphenyl methane, TGDDM, (Araldite, My-720) and styrene (S), methyl methacrylate (MMA), t-butyl acrylate (tBA). Simultaneous or sequential modes of synthesis using either a tetrafunctional ethylenediamine, EDA or triethylenetetramine, TETA crosslinking as curing agent and benzoyl peroxide as initiator. The structure of TGDDM, (Araldite MY- 720), was confirmed by infrared spectroscopy, elemental analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

The polymer networks produced from this epoxy resin cured with ethylenediamine (EDA) or triethylenetetramine (TETA), as well as pseudo-RPIs were investigated by scanning electronic microscopy (SEM), thermal analysis (DSC, TG, TMA) and mechanical. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the maximum curing conversion (α) was reached after 4 hours of cure at 40 °C for both curing agents (EDA or TETA). The reactivity of TGDDM using TETA was approximately the same as that using EDA.

Pseudo IPNs based on epoxy resin and PS were produced at compositions of: 2 / 98, 6/94 and 8 / 92 (monomer wt, % / epoxy resin wt, %), using either agents cure EDA or TETA. Pseudo IPNs based on epoxy resin cured with EDA or TETA, and PMMA or PtBA were produced at compositions of: 10 / 90, 20 / 80 and 30 / 70 (monomer wt, % / epoxy resin wt, %). The polymerization of the monomer in the systems TGDDM / PS and TGDDM / PMMA was evidenced by infrared spectroscopy based on: i) the shift of characteristic band of vinyl band, $\delta_{C=C}$, from vinyl monomer (S), after polymerization; ii) the shift of characteristic band of carbonyl, $\nu_{C=O}$, from vinyl monomer (MMA), after polymerization. /this evidence is not clear in the system TGDDM / PtBA.

The systems stability TGDDM / PS, TGDDM / PMMA and TGDDM / PtBA with polymer compositions lower than 10% was similar of the epoxy resin cured with EDA or TETA, respectively. The thermal expansion coefficient increased with PMMA and PtBA composition in the system, respectively, and was independent of cured agent used.

The TGDDM / PS system in the compositions of: 2 / 96, 6 / 94 and 8 / 92 (monomer wt, % / epoxy resin wt, %) showed morphology smooth and delimited surfaces. For compositions of higher percentages, the system showed agglomerated phase that became more density and compact with the increase PS composition in the material. The systems TGDDM / PMMA and TGDDM / PtBA showed a liked morphology (uniform and homogeneous) that were independent of the percentages compositions. The cured agent and crosslink density did not effect the morphological structure of these materials.

Elastic modulus, fracture stress, and toughness increased synergistically when the epoxy resin was cured with EDA or TETA at 40°C in the presence of 10 wt.% MMA or tBA, respectively. The system TGDDM / PS did not showed significant variation in its mechanical properties when compared with epoxy resin cured with EDA or TETA, respectively.

The linear dimensional variation of the systems TGDDM / PMMA and TGDDM /PtBA showed contraction variation up to 0,15% after polymerization of respectively monomer MMA or tBA at composition up to 20% .The polymerization rate of the monomer in the system showed a significant effect in the properties of contraction of the materials. The system TGDDM / PMMA with composition higher than 20% of PMMA showed higher linear contraction.

The system TGDDM / PtBA showed potentially useful for the odontological by the observed properties.

Apresentação do Trabalho

Este trabalho, tem como objetivo principal a produção de pseudo-redes poliméricas interpenetradas (pseudo-RPIs) à base de resina epóxi, constituindo os primeiros passos na produção destes materiais para aplicações médico-odontológicas.

O primeiro capítulo consta de um levantamento bibliográfico das principais publicações e patentes extraídas da base de dados Derwent sobre RPIs à base de resina epóxi, desde a consolidação dos primeiros grupos de pesquisa nesta área, até o presente.

No segundo capítulo serão mostrados aspectos importantes da cura de resinas epóxi, para as aplicações afins, juntamente com fatores relevantes a serem considerados na sua produção. Além disso, serão tratados aspectos gerais concernentes à formação e caracterização das RPIs, bem como de suas propriedades físicas e mecânicas.

A parte experimental do trabalho relativa à preparação e caracterização dos materiais será mostrada no terceiro capítulo.

Os resultados, discussões e conclusões relativos aos materiais produzidos estão descritos no quarto capítulo. Na sequência as propostas de utilização destes materiais e de futuros trabalhos.

No apêndice encontram-se os artigos internacionais publicados, relativos a esta pesquisa.

Capítulo I – Introdução

I.1. Definição, Histórico e Desenvolvimento das RPIs

As RPIs são definidas como uma combinação de dois ou mais componentes poliméricos sintetizados na forma de redes não podendo ser separados fisicamente¹. Embora o termo interpenetração seja relativo à separação de fases e à morfologia do material, sabe-se que muitas RPIs não estão interpenetradas em escala molecular, podendo formar pequenas fases de dezenas de nanômetros de tamanho. Vários destes sistemas exibem duas fases continuamente, significando que, nestes casos, dois ou mais polímeros formam fases descontínuas em uma escala macroscópica.

Quando duas redes poliméricas são formadas simultaneamente, tem-se uma RPI. Por outro lado, quando um componente é reticulado na presença de um segundo componente polimérico linear, tem-se uma pseudo-RPI (Figura 1.1).

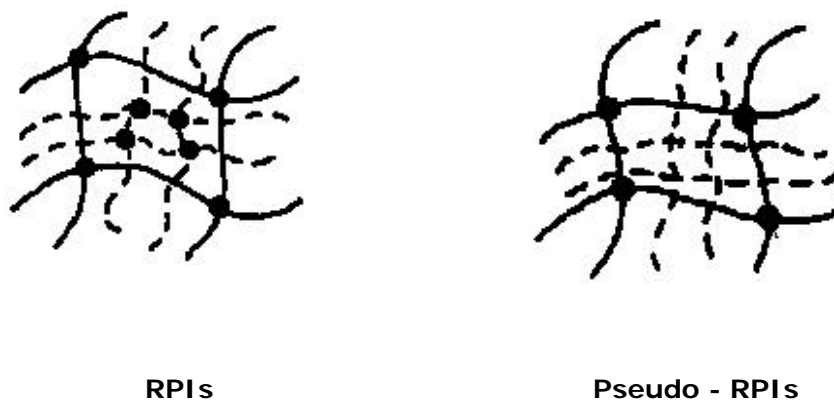


Figura 1.1. Redes Poliméricas Interpenetradas (RPIs) e (Pseudo-RPIs).

As RPIs constituem um tipo de material polimérico que devido às suas perspectivas de aplicações tecnológicas tem interessado bastante aos pesquisadores nos últimos anos. Elas vêm sendo empregadas em diversas áreas, tais como construção civil, médico-odontológica, indústria automobilística, com perspectivas de aplicações na indústria aeroespacial, entre outras ².

A primeira síntese de RPIs pode ser atribuída a Aylsworth, que, em 1912, combinou fenol e formaldeído em várias composições com borracha e enxofre, embora a patente não identifique o material produzido como uma RPI ou mesmo como um polímero. Assim, a primeira patente em RPIs foi apresentada em 1941 por Staudinger e Hutchison³, sendo publicada somente dez anos após. O manufaturado era um material plástico de superfície lisa e transparente produzido a partir do poliestireno com ligações cruzadas.

Em 1955, Solt⁴ desenvolveu RPIs de resinas de troca de partículas catiônica e aniônica em suspensão, reticuladas e com cargas. O termo Redes Poliméricas Interpenetradas, entretanto, foi introduzido somente em 1960, por Millar⁵. Ainda, na década de 60 surgiram diferentes grupos independentes de pesquisa que desenvolveram conceitos de RPIs compostas de dois ou mais polímeros quimicamente diferentes. Dentre estes destacam-se, Frisch et alli.⁶, Sperling e Friedman⁷, Lipatov e Sergeeva⁸, Shibayama e Suzuki⁹. A Tabela 1.1 apresenta os principais tipos de RPIs conforme a síntese.

Tabela 1. Tipos de Redes Poliméricas Interpenetradas (RPIs)

Tipo conforme a síntese usada	Componentes	Investigador	Ano	Ref.
Simultânea RPIs	2	Millar	1960	5
		Frisch & Klempner	1969	25
		Sperling & Arnts	1971	26
Sequencial RPIs	2	Lipatov & Sergeeva	1967	8
		Shibayama & Suzuki	1967	9
		Sperling & Friedman	1969	7
	3	Cassidy, Xiao, Frisch & Frisch	1984	27
	2	Frisch & Barros	1992	15
Termoplásticos	2	Davison & Gergen	1977	28
		Siegfried, Thomas & Sperling	1981	29
Termorígidos	2	Touhsaent, Thomas & Sperling	1974	30
		Ilka, Frisch & Frisch	1984	31
	3	Cassidy, Xiao, Frisch & Frisch	1984	32
Látex	2	Frisch, Klempner & Frisch	1969	10
		Hourston et Al.	1984	33

A pesquisa sobre estes materiais teve na verdade início em 1969^{10,11}. No Brasil, as primeiras pesquisas que se têm conhecimento nesta área datam de um projeto de 1991 de cooperação bilateral entre Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil e a National Science Foundation, NSF, USA. Desde então, vários trabalhos sobre RPIs baseadas em borracha natural (*Manihot glaziovii*) originária do Brasil¹²⁻¹⁵, têm sido apresentados.

De acordo com um levantamento bibliográfico feito na Web of Science, atualmente existem aproximadamente 1008 publicações sobre RPIs. Em termos de patentes, na base de dados internacional de patentes, Derwent Innovation Index, existem 25 (vinte e cinco) patentes com o termo RPIs (Interpenetrating Polymer

Networks), 10 (dez) patentes que utilizam o termo molde de epóxi (epoxy die) e somente 1 (uma) patente referindo-se a RPIs na área odontológica.

A literatura tem revelado, portanto que a síntese de RPIs para uso específico na área odontológica está em fase bastante incipiente¹⁶. Se essa é a situação nos países desenvolvidos, nos países em desenvolvimento a produção de materiais alternativos de baixo custo para aplicações médico-odontológicas é praticamente inexistente. Mesmo assim, alguns trabalhos independentes têm sido feitos, contribuindo de forma relevante para este ramo da ciência no Brasil¹⁶⁻²¹. Dentre estes, destaca-se o trabalho de Zani²², o qual avaliou o comportamento dimensional de modelos de resinas epóxicas, com possível finalidade de aplicação como troquéis (moldelos) odontológicos.

Na síntese de RPIs à base de resina epóxi, torna-se imprescindível a escolha adequada da matéria-prima e o conhecimento das perspectivas de aplicação do material a ser produzido, pois o desempenho final do produto depende de vários fatores, tais como, constituintes do sistema, estequiometria, cinética de reação, etc. Em geral, para a produção de modelos odontológicos, as resinas epóxicas são as que mais têm sido investigadas, por possuírem vantagens em comparação aos materiais à base de gesso, amálgama, cobre ou prata²³, os quais, são normalmente empregados para esta finalidade. Entre as vantagens das resinas epóxicas podem-se destacar: excelentes propriedades adesivas; boa estabilidade térmica; boa estabilidade dimensional; baixa contração na cura; boa resistência à abrasão; bom isolamento elétrico e excelente resistência química aos solventes orgânicos e às bases. As desvantagens seriam: tempo de cura longo; dificuldade no processamento; limitações da temperatura para determinadas aplicações e baixa resistência química aos ácidos sulfúrico e nítrico, acetonas e solventes clorados²⁴.

A produção de RPIs à base de material termorígido tipo epóxi teve seu desenvolvimento acentuado em meados dos anos 90, (Figura 1.2). Dentre as 95 publicações encontradas desde 1974 a 2000 a respeito de RPIs à base de resinas

époxi, várias destas têm contribuído para o desenvolvimento e compreensão de RPIs para aplicações médico-odontológica ^(34,35,40,48,55,56,60,64). Numa análise mais detalhada, entretanto, pode-se observar que o estudo das RPIs utilizando resina epóxi como um dos componentes está dirigido principalmente a aspectos relativos à correlação das propriedades mecânicas³⁴⁻⁴⁹, térmicas ^{36,39,40-44,48-52}, elétricas⁵³ e acústicas⁵⁴ com as morfologias dos materiais com suas sínteses sendo acompanhadas por técnicas de espectroscopia no infravermelho ⁵⁵⁻⁶², espectroscopia no ultravioleta⁶²⁻⁶⁴ e ressonância magnética nuclear ⁵⁹.

Estudos acoplados sobre propriedades mecânicas (tração, impacto, dureza e flexão) e propriedades térmicas, além de estudo sobre a variação dimensional destes materiais para aplicações na área médico-odontológica têm sido raros ou inexistentes.

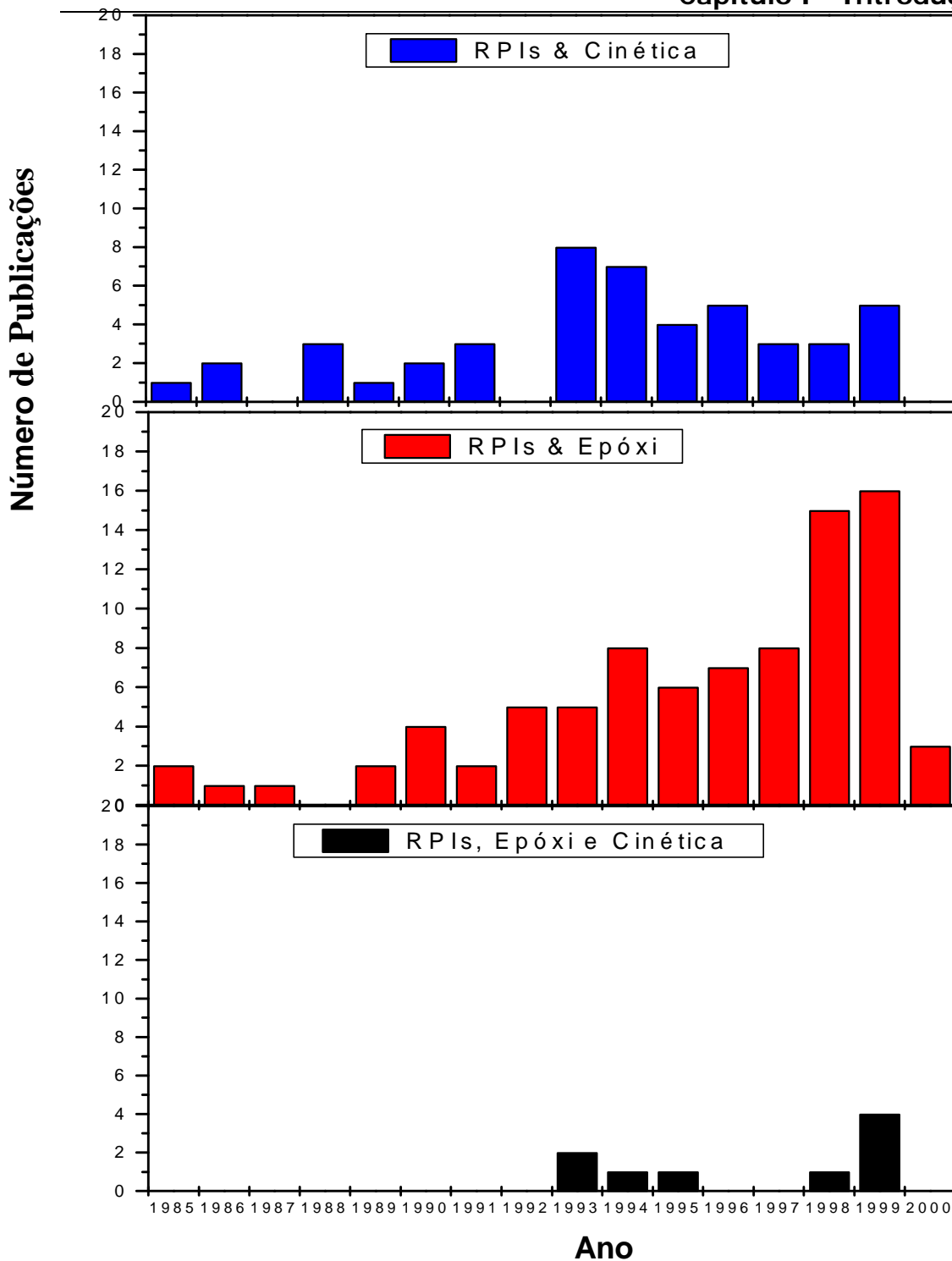


Figura 1.2. Levantamento bibliográfico feito na Web of Science em 2000, sobre Redes Poliméricas Interpenetradas (RPIs), Resina epóxi (RPIs) e Cinética (RPIs).

I.2. Aplicações Tecnológicas e Razões de Produção das RPIs

No século XX observou-se um crescimento significativo na produção de materiais poliméricos, bem como de suas combinações para a formação de copolímeros alternados, em blocos e grafitizados. Os materiais assim resultantes, têm encontrado inúmeras aplicações, como plásticos, borrachas, revestimentos, adesivos etc., para as quais os homopolímeros correspondentes não possuem o requerimento necessário.

As blendas mecânicas ou misturas de certos tipos de polímeros também são bastante conhecidas e usadas na forma de plásticos, borrachas, filmes e em outros polímeros industrializados. Entretanto, estas formas de combinações são restritas a sistemas de polímeros compatíveis, com parâmetros de solubilidade similares, uma vez que a miscibilidade de polímeros é bastante limitada, resultando em um material com multifase morfológica, devido à incompatibilidade termodinâmica. Inúmeras tentativas têm sido realizadas para melhorar a compatibilidade, tais como com o uso de agentes interfaciais e a incorporação de um grupo funcional atrativo.

De maneira a minimizar a incompatibilidade termodinâmica apresentada pela maioria dos polímeros, o interesse na produção de RPIs se deve às seguintes razões:

- Constitui um único caminho de íntima combinação de polímeros dentro de uma rede polimérica e um caminho diferente de preencher macromoléculas dentro do espaço tridimensional:

- em escala de tamanho dos compostos de pequena massa molar ($1 - 10^5 \text{ Å}$) a maioria das RPIs é uma mistura heterogênea com domínios de fase ricos em um ou mais componentes poliméricos da RPIs; em escala coloidal ($0,1 - 10 \text{ µm}$) várias RPIs parecem ser blendas compatíveis e aparentemente homogêneas dos componentes das redes reticuladas; assim, como a graftização e a copolimerização em bloco, a formação

de RPIs pode ser considerada uma técnica para induzir a compatibilidade em blendas poliméricas através de uma modificação da estrutura polimérica.

- Induz a compatibilidade de blendas poliméricas via modificações da estrutura polimérica:

- alguns entrelaçamentos permanentes entre as redes poliméricas são inevitavelmente uma mistura íntima de redes cruzadas; representa um exemplo de catenação dos sistemas poliméricos, isto é, formas diferentes de entrelaçar estas moléculas no espaço tridimensional; o entrelaçamento permanente impede o movimento do segmento da cadeia simulando reticulação por ligações covalentes.

- A combinação de variados tipos de polímeros em diversas composições deve resultar em diferentes morfologias e comportamento sinérgico:

- possibilidade de combinação de vários tipos de redes poliméricas em diferentes composições freqüentemente pode resultar no controle de diferentes morfologias, o comportamento sinérgico pode ser apresentado em determinadas composições, por exemplo, se um polímero é elastomérico e outro é vítreo, na sua temperatura de uso pode-se obter uma borracha reforçada se a fase dominante for um elastômero, ou um plástico resistente a impacto se a fase dominante for a vítrea.

Portanto, a produção de materiais a partir de RPIs pode apresentar notável sinérgismo em propriedades mecânicas, térmicas, de absorção de energia (sonora e de vibração), entre outras. Além disso, a formação de RPIs é um método eficiente de entrelaçamento permanente entre duas ou mais redes e minimiza a possibilidade de separação de fases.

O aumento da possibilidade de combinações através da formação de RPIs abre uma nova fronteira no campo desta ciência. Com as inúmeras variáveis disponíveis, os pesquisadores podem obter novos materiais vão desde plásticos rígidos, elastômeros reforçados, materiais sonoros em diferentes faixas de temperatura, resinas de troca iônica, adesivos, tintas, materiais médico-odontológicos, materiais de encapsulação de

componentes eletrônicos, componente para indústria automotiva e aeroespacial. A Tabela 1.2 apresenta um resumo dos recentes usos tecnológicos de RPIs como materiais já comercializados.

Tabela 2. RPIs comercializadas⁶⁵

Manufatura	Marca Registrada	Composição	Aplicação
Shell Chemical Co.	Karton IPN	SEBS/poliéster	partes automotivas
Petrach	Rimplast	Borracha de silicone/ PU	engrenagem e uso médico
Systems, Inc.			
ICI Americas Inc.	ITP	PU/poliéster/PS	compostos moldados em folha
DSM N.V.	Kelburon	PP/EP e borracha /PE	partes automotivas
Shell Research B.V.	--	Borracha - PP	plásticos rígidos
Reichold Chemical Co.	TPR	EPDM/PP	pára-choques
Rohm & Haas	---	Aniônica/catiônica	resina de troca iônica
Monsanto	Santoprene	EPDM/PP	mangueiras, cintos e pneus
BFGoodrich	Telcar	EPDM/PP ou PE	tubos, cordas e cabos
Exxon	Vistalon	EPDM/PP	tinta para automóveis
Freeman	Acpol	Acrílico/uretana/PS	compostos moldados em folha
Dentsply	Trubyte Bioform	Base acrílica	dentes artificiais
International Hitachi Chemical	--	Vinil/fenólicos	Compostos e amortecedores

I.3. Propriedades e Aplicações Tecnológicas das Resinas Epóxi

Apesar de as primeiras resinas epóxi terem sido comercializadas em 1946, o crescimento marcante das vendas ocorreu apenas entre 1960 e 1970, com novas aplicações desenvolvidas na área automobilística, compósitos industriais e indústria aeroespacial¹⁸. A versatilidade alcançada pode ser explicada pelo fato de vários constituintes poderem ser adicionados às resinas epóxi como enchimentos, solventes, diluentes, aceleradores, plastificantes, facilitando a processabilidade, aumentando o tempo de vida útil das resinas, e melhorando a relação custo/desempenho.

Como as propriedades físicas das resinas curadas dependem da processabilidade sobre uma variedade de condições, podemos relacionar, de um modo geral, que as suas principais propriedades são:

- notável adesão para vários substratos;
- baixa contração durante o processo cura;
- boa estabilidade dimensional e mecânica;
- estabilidade térmica;
- alta resistência química e à corrosão;
- isolante elétrico.

Devido às inúmeras características que podem apresentar, os compostos com grupos epóxi encontram um extenso uso em várias áreas industriais, como^{66,67} :

- aeroespacial: rotores, asas e estrutura da fuselagem, hélices de helicópteros, componentes de mísseis;
- automotiva: capas do distribuidor, painéis, pedal de freio, pintura, iluminadores de placas metálicas;
- médico–odontológica: sedimentos para dentes, materiais de implantes ortopédicos, moldes dentários;

- elétrica: disjuntores, elementos conectivos, revestimentos protetivos, encapsulação de chips, chaves e bobinas;
- construção e utensílios para o lar: cabo de panelas, piso de telhado, telhado e tapume, espuma de isolamento;
- móveis: imitações de madeira em portas, puxadores de gavetas, bocal de lâmpadas;
- rádio e televisão: botões trocadores de canal, tubos de imagem;
- recreação: bolas de boliche, molinete, raquete de tênis, bolas de golfe, esqui; e,
- ferramentas: drios abrasivos, lixas, cabos de ferramentas.

I.4. Aplicações das Resinas Epóxi na Área Odontológica

Na área odontológica, a inclusão de materiais do tipo epóxi vem sendo utilizada recentemente, na produção de troquéis (modelo unitário de dente com exposição das margens de preparo) e sendo objeto de algumas pesquisas^{68,69}. Essas pesquisas têm-se concentrado, principalmente, em resinas epóxi bifuncionais como o Bisfenol A e derivados.

São várias etapas envolvidas na preparação dos sistemas de troquéis à base de resinas epóxi, e cada uma constitui uma fonte de erro. Diferentes materiais e métodos têm sido desenvolvidos para minimizá-los, sem afetar as propriedades finais do material ^{70,71}.

A possibilidade do material de moldagem de um troquel ser utilizado como restauração fixa também tem despertado o interesse de vários pesquisadores ^{72,73}. Para que um material seja ideal na moldagem de um troquel e possa vir a ser utilizado em restauração fixa, ele deve apresentar um conjunto de características, tais como: dimensionalmente exato, estável, resistente, de custo razoável, simples de manipular, capaz de reproduzir detalhes, compatível com os materiais de moldagem; ter vida útil

longa; apresentar contraste de cor com ceras, acrílicos, metais e cerâmicas; possuir um tempo de cura adequado; e permitir um ajuste de peças fundidas.

Os resultados das pesquisas sobre o uso de resina epóxi na área odontológica ^{68,74,75} demonstram que esses sistemas de troquéis epóxi possuem alta resistência à compressão, ótima resistência à abrasão e excelente habilidade para reproduzir detalhes de superfície. Porém, seu comportamento dimensional tem sido condenável devido à contração do material durante o processo de polimerização e pelo fato desse material requerer o uso em conexão com os materiais de impressão à base de borracha e não poder ser usado em associação com materiais de impressão aquosa, como, por exemplo, hidrocolóides, devido a perturbações no processo de polimerização da resina ⁷⁶.

Desta forma, estudos direcionados para a produção de RPIs à base de material termorígido tipo epóxi devem ser realizados possibilitando num futuro próximo que pesquisas aplicadas em áreas específicas do conhecimento, como médico-odontológica, propiciem uma melhor qualidade da assistência odontológica no Brasil.

I.5. Objetivos do Trabalho

Os principais objetivos deste trabalho são:

- 1) Preparar pseudo-RPIs à base de resina epóxi comercial com possível aplicação como troquéis (modelos) odontológicos;
- 2) Avaliar as propriedades micro e macroscópicas do material produzido — estabelecendo a relação entre sua estrutura e sua morfologia, em função do componente a ser polimerizado (estireno ou metacrilato de metila ou acrilato de t-butila); e,
- 3) Conhecer quais fatores experimentais afetam as propriedades físicas do material produzido, tais como: manipulação, compatibilidade dos componentes, estequiometria, tempo e temperatura de cura.

Capítulo II – Revisão Teórica

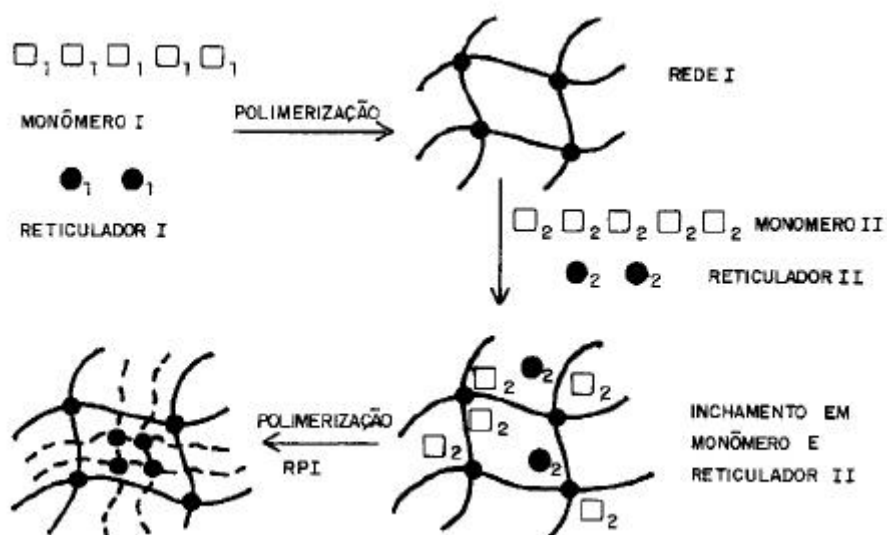
II.1. Formação, Morfologia e Propriedades Termodinâmicas das RPIs

II.1.1. Formação das RPIs

A interpenetração entre as redes poliméricas pode ser feita, basicamente, de duas maneiras ¹ sequencial (i) e simultaneamente (ii), onde :

δ_1 monômero da espécie I; \bullet_1 , agente de reticulação de espécie 1; δ_2 , monômero da espécie II ; \bullet_2 , agente de reticulação de espécie 1; P_1 polimerização para formação da rede 1; P_2 , polimerização da rede 2.

i)



ii)



Figura 2.1. Esquema da rota de síntese de RPI sequencial (I) e RPI simultânea (II).

i) sequencial – inicialmente uma é formada a partir das unidades monoméricas. Em seguida essa rede é intumescida com outra unidade monomérica, em presença de agente de ligações cruzadas, resultando em duas redes poliméricas interpenetradas.

ii) simultaneamente – diferentes unidades monoméricas formam, simultaneamente, distintas redes poliméricas interpenetradas; isso é favorecido pelos diferentes mecanismos de polimerização da rede, tais como, crescimento em etapas e crescimento em cadeia.

Os dois processos estão representados na Figura 2.1. Esses diferentes caminhos de síntese e mecanismos de polimerização limitam a possibilidade de copolimerização. Quando nenhum agente de ligação cruzada é usado para o segundo polímero na formação da RPI, e somente uma simples rede com ligações cruzadas é formada, denomina-se de pseudo – RPIs, e quando diferentes agentes de ligações cruzadas são usados na formação de duas redes independentes e sem interferência, temos uma completa RPI ⁷⁷.

II.1.2. Termodinâmica e miscibilidade

Diante de processos de síntese, vários fatores afetam o comportamento de fase de RPIs, tais como: miscibilidade de cada componente, cinética de polimerização e reticulação (nos sistemas reativos), a massa molar por ligações cruzadas, o grau de polimerização no tempo de gelação, mobilidade das cadeias dos polímeros, composição, grau de polimerização, etc.

Embora a miscibilidade de cada componente polimérico seja considerada relevante, a interpenetração e o entrelaçamento entre os componentes são igualmente importantes no controle da extensão da miscibilidade das RPIs⁷⁹.

A miscibilidade entre os componentes da rede é definida como um fator de fundamental importância para o equilíbrio termodinâmico, que depende da variação da energia livre de Gibbs da mistura ⁷⁹ (ΔG_m), equação 2.1.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

onde: ΔH_m é a variação da entalpia da mistura, ΔS_m é a variação da entropia da mistura, e T é temperatura termodinâmica.

Se ΔG_m é positivo para todas as composições, a uma dada temperatura, a RPI apresentará separação de fases e será considerada um sistema imiscível. Para que exista completa miscibilidade entre os polímeros em uma RPI são necessárias duas condições:

- A variação da energia livre de Gibbs deve ser negativa ($\Delta G_m < 0$),
- A segunda derivada de ΔG_m em relação a fração de volume do componente 2, (ϕ_2), deve ser maior que zero, para todas as composições:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (2.2)$$

A idéia apresentada neste capítulo é mostrar que o efeito da interpenetração molecular das redes na formação das RPIs formam composições imiscíveis, ou seja, ocorre a separação de fases durante o estágio de síntese. Esta imiscibilidade é uma consequência também da redução da entropia que resulta da mistura dos polímeros.

Trabalhos recentes têm mostrado que uma maior extensão de mistura de duas redes pode ser alcançada quando a velocidade de formação das redes são similares^{80,81}.

Park e Kim⁸², Abetz *et al.*⁸³ e Du Prez *et al.*⁸⁴, usando técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com espalhamento de luz, espalhamento de raio-X de baixo ângulo e diagrama de fases ternários, respectivamente, estudaram o desenvolvimento da morfologia e a separação de fase na formação das RPIs.

Em recentes estudos Misha *et al.*⁸⁵⁻⁸⁶ definiram o conceito de diagrama de fase metastável para RPIs e, construíram um diagrama na forma de um tetraedro representando os quatro componentes do sistema (dois monômeros e dois polímeros), Figura 2.2. A expressão “diagrama de fase metaestável” foi introduzida para a formação de RPI simultâneas, quando o sistema é incapaz de alcançar o equilíbrio termodinâmico devido às ligações cruzadas topológicas. A maior ênfase do trabalho envolve a importância da gelação da rede I, gelação da rede II e a separação de fase de um polímero do outro. Desde então, o tetraedro tem sido usado como um guia na estratégia de síntese de RPIs com uma específica morfologia⁸⁶.

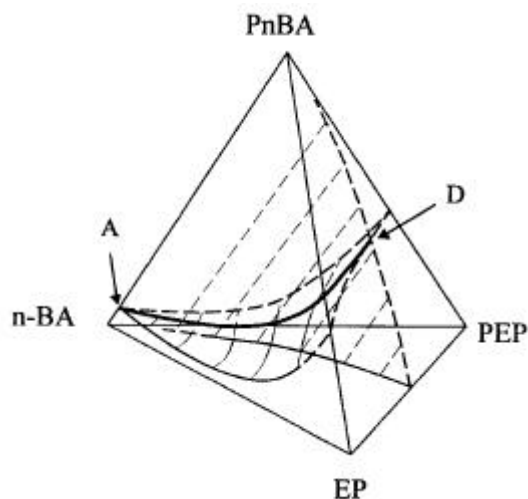


Figura 2.2. Diagrama de fases metaestável na forma de tetraédrica, mostrando os planos de gelação para ambas as redes. A curva A-D representa os pontos onde ambas as gelações ocorrem simultaneamente. A curva do plano horizontal representa a gelação de porção de acrílico (nBA), enquanto a curva do plano vertical representa a gelação do epóxi (EP).

II.1.3. Domínios de fase e morfologia das RPIs

A grande maioria das blendas poliméricas apresenta propriedades mecânicas pobres, resultantes da fraca adesão interfacial. Significativas diferenças nas propriedades mecânicas de blendas com os mesmos componentes em diferentes composições sugerem que as características de interfase e o tamanho de fase são fatores determinantes na morfologia e nas propriedades.

Geralmente, a morfologia desejada compreende a existência de micro dispersões com a fase dispersa na matriz polimérica (fase contínua). Aumentando a concentração da fase dispersa no sistema pode-se aumentar a dimensão do domínio até que ocorra inversão de fase no sistema. Sob estas condições pode ocorrer a formação da estrutura característica, ou seja, interpenetração ou entrelaçamento. O domínio de fase também é dependente da tensão interfacial, isto é, o tamanho do domínio decresce à medida que a tensão interfacial diminui.

De uma forma geral, alguns fatores que controlam a morfologia de blendas, em especial de RPIs, estão agora mais claros e incluem:

- compatibilidade entre os componentes;
- nível de reticulação de cada rede;
- conformação dos componentes;
- tensão interfacial;
- temperatura e pressão da reação de síntese.

Também, o método de polimerização exerce função vital na formação dos domínios de fase e na morfologia das RPIs. Mudando a maneira, ou seja, o processo de polimerização seqüencial para simultânea, observa-se mudanças drásticas na morfologia das RPIs. Em RPIs simultâneas as redes são formadas no mesmo período de tempo, embora não necessariamente na mesma velocidade, formando-se, assim,

morfologias mais complexas. Alterando-se a velocidade relativa da reação, observa-se também mudanças drásticas na morfologia e, conseqüentemente, nas propriedades finais dos sistemas ^{87,88}.

Experimentalmente, o tamanho do domínio de fase varia de ângstrons a microns, sendo que as blendas apresentam os maiores domínios e os copolímeros e RPIs, os menores.

II.1.4. Cinética de formação de RPIs

A falta de dados sobre a cinética de formação de RPIs à base de resinas epóxi é muito grande, Figura 1.2. Além disso, os dados cinéticos de formação de redes individuais não podem ser utilizados para descrever a síntese de RPIs pelas peculiaridades que se seguem:

- i) em RPIs sequenciais ou nas simultâneas a reação de reticulação inicia-se na matriz de uma das redes;
- ii) mesmo em reação para formação de RPIs simultâneas, a cinética de reação para a formação de cada rede dos 2 constituintes poliméricos individuais é diferente e, uma das redes é formada primeiro, servindo como matriz da segunda rede;
- iii) a matriz reticulada altera as condições da reação devido à mudança na razão das constantes elementares da reação (propagação, terminação e transferência de cadeia);
- iv) a matriz reticulada também altera os parâmetros de difusão da reação e afeta sua cinética na região de difusão;
- v) finalmente, durante a formação de RPIs sequenciais ou nas simultâneas, separações incompletas de microfase da mistura ocorrem devido a incompatibilidade termodinâmica dos componentes poliméricos.

Todos estes fatores conduzem a uma distinção na cinética de formação de RPIs quando comparada com a cinética da síntese de redes individuais. Entretanto, tentativas tem sido feitas através do estudo da cinética de formação de redes individualmente em condições próximas as condições experimentais⁸⁹⁻⁹⁸. Todos os dados até agora publicados levam às seguintes conclusões sobre a cinética de RPIs¹⁰⁰:

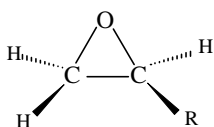
- a cinética de reação depende da composição entre os componentes poliméricos e suas compatibilidades termodinâmicas;
- a separação da microfase é determinada pela compatibilidade de formação simultânea da rede (composição e cinética de reação).

Conseqüentemente, um dos maiores desafios neste campo é a obtenção de dados cinéticos experimentais para a formação de RPIs.

II.2. Resinas Epóxi: Caracterização, Reações e Propriedades.

II.2.1. Caracterização das resinas epóxi

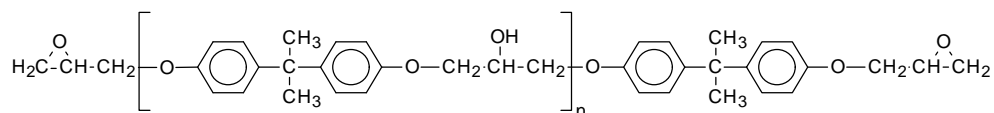
As resinas epóxi são caracterizadas por apresentarem um anel com três membros, conhecido como epóxi, oxirano ou grupo etoxileno, conforme ilustrado a seguir:



Onde, R representa uma cadeia alifática, aromática ou cicloalifática.

A capacidade do anel epóxi formar ligações cruzadas com uma grande variedade de substratos leva à formação de uma rede tridimensional, constituindo um material insolúvel e infusível, denominado de material termorígido. A conversão da resina epóxi ao estado termorígido é feita pelo processo de cura (reticulação pela ação de agentes de cura).

Dentre as diversas resinas disponíveis comercialmente, 90% são preparadas a partir da reação de bisfenol A [2,2 - bis - (4'- hidroxifenil) propano] e epiclorigidrina (1-cloro - 2,3 - epóxi propano) ¹⁰¹. O produto desta reação é a resina glicidil éter do bisfenol A, com a seguinte estrutura molecular, Figura 2.3.

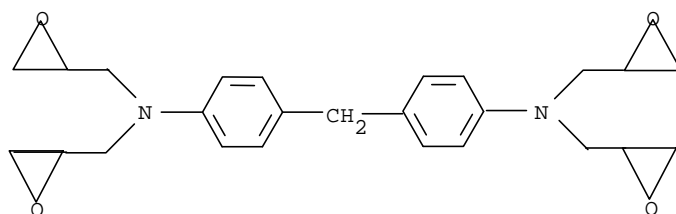


(DGEBA)

Figura 2.3. Estrutura Molecular da Resina Epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol – A

Quanto maior for valor de “n”, maior é a massa molar do produto, e consequentemente maior é a sua viscosidade. Para valores entre 0 e 1, a resina epóxi é líquida, e quando n for maior que 2 a resina é sólida¹⁸. Algumas resinas epóxi disponíveis comercialmente, com as correspondentes estruturas moleculares, estão apresentadas nas Figuras 2.4. e 2.5.

A resina baseada no tetraglicidil metileno dianilina (tetraglicidil - diamino -4,4' - difenilmetano) Figura 2.4, é sintetizada a partir da epicloridrina e do difenil diamino metano (DDM), sendo conhecida comercialmente como Araldite MY – 720.



(TGDDM)

Figura 2.4. Estrutura Molecular da Resina Epóxi Tetraglicidil Diamino Difenil Metano

Uma outra bastante usada em elevadas temperaturas e freqüentemente utilizada em compósito é a epóxi – novolak, obtida a partir da condensação de formaldeído – fenol, Figura 2.5.

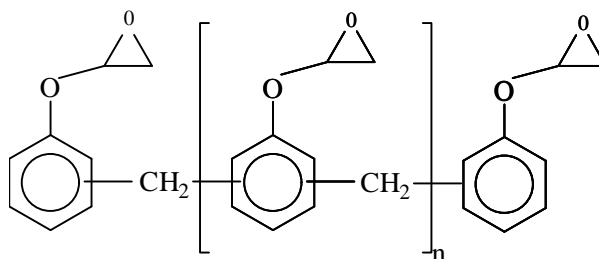


Figura 2.5. Estrutura Molecular da Resina Epóxi – Novolak

II.2.2. Processo de reticulação ou cura

Como já foi descrito anteriormente, as resinas epóxi são transformadas com o auxílio de agentes de cura, a fim de se obter uma estrutura tridimensional estável, insolúvel e infusível denominado termorígido. Estes agentes de cura são chamados de endurecedores e provocam a reação de abertura dos grupos epóxi.

O processo de reticulação ou cura ocorre em várias etapas. Inicialmente, ocorrem simultaneamente o crescimento linear da cadeia e ramificações com posterior formação de uma rede com ligações cruzadas⁶⁶. Durante o processo de reticulação o material sofre uma transformação irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico chamado de ponto gel e, finalmente, para um material rígido. A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática desse processo.

Nos termorígidos, o manuseio, processamento e desenvolvimento das propriedades finais dependem muito de dois fenômenos que ocorrem durante uma cura isotérmica, a gelificação e vitrificação.

A gelificação pode ser concebida como o ponto onde uma rede tridimensional é formada, enquanto a vitrificação, a restrição de segmentos das cadeias poliméricas devido à súbita mudança na temperatura.

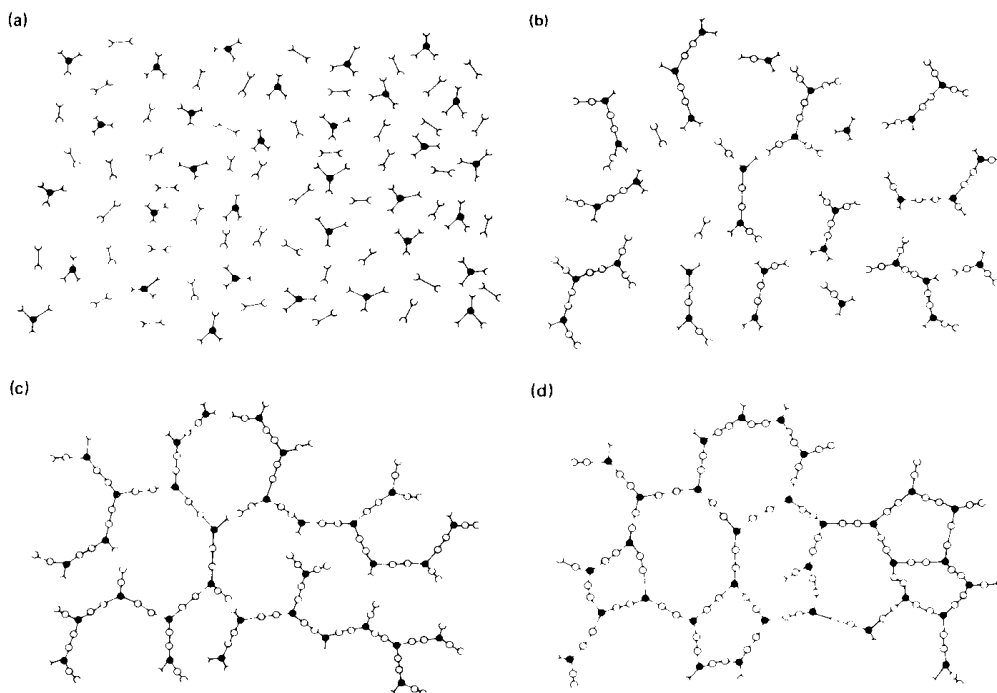


Figura 2.6. Representação esquemática do processo de cura. Começa com estágio (a) de monômeros, procede via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel de massa não totalmente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado.

A gelificação ocorre em um estágio bem definido no decorrer da reação química e é dependente da funcionalidade, reatividade e estequiometria dos reagentes. Este fenômeno é característico do processo de cura e pode ser detectado por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A vitrificação do crescimento da cadeia ou da rede, ou seja, a transformação de um líquido viscoso ou gel elástico para o vítreo, ocorre quando a temperatura de transição vítrea (T_g) do crescimento da cadeia ou rede coincide com a temperatura de cura. No início da vitrificação, o mecanismo de reação é controlado por difusão, sendo observado um decréscimo gradual da taxa de reação. O diagrama de tempo-

temperatura-transformação da cura¹⁰² é uma ferramenta útil para ilustração desses fenômenos, conforme representado pela Figura 2.7.

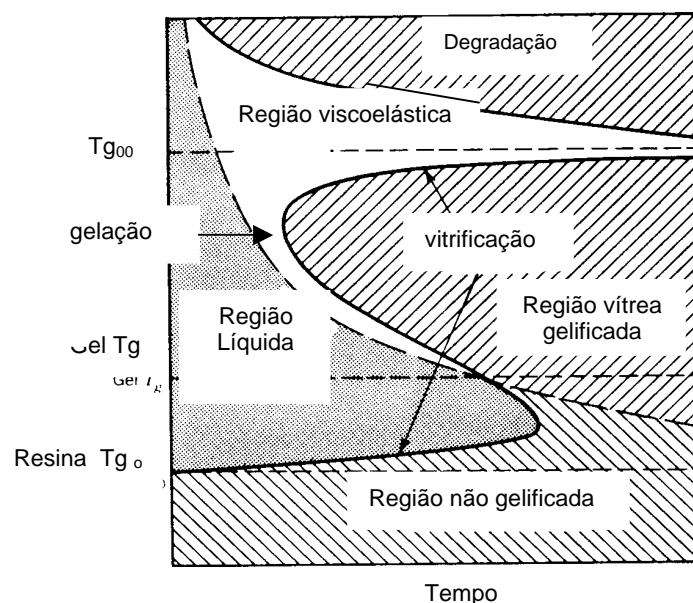


Figura 2.7. Diagrama de tempo-temperatura-transformação da cura de um termorígido.

Em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), a resina ou a mistura não reage (T_{g0}), servindo para definir a temperatura de estocagem. Se a temperatura de cura (T_c), encontra-se entre (T_{g0}) e (gel T_g) a resina irá reagir continuamente aumentando a temperatura de transição vítrea (T_g) até esta coincidir com a temperatura de cura (T_c). Nesse ponto, a resina não irá gelificar por cura, mas vitrificará, formando um termoplástico vítreo de baixa massa molar.

Se a temperatura de cura (T_c) estiver entre gel (T_g) e ($T_{g\infty}$), a gelificação irá preceder a vitrificação, um estado visco-elástico gelificado ou borracha com ligações cruzadas irá se formar e crescer até que a temperatura de transição vítrea (T_g) coincida com a temperatura de cura (T_c).

Se a temperatura de cura (T_c) estiver acima da ($T_{g\infty}$), a resina irá gelificar permanecendo no estado visco-elástico (borracha) na temperatura de cura (T_c).

Portanto, para alcançar a completa cura, e desenvolver as últimas propriedades de um termorígido deve-se evitar a vitrificação antes da gelificação e consequentemente a produção de termoplástico de baixa massa molar.

Existem dois efeitos principais importantes com relação à vitrificação e relativo ao tempo. O primeiro ocorre quando o tempo de vitrificação atinge um valor mínimo para (T_c) , abaixo da $(T_{g\infty})$, devido aos efeitos competitivos entre o aumento da taxa de reação e a extensão de conversão com o aumento da temperatura. Segundo, o tempo atinge um máximo a (T_c) próximo a $(T_{g\infty})$, devido aos efeitos competitivos de decréscimo da viscosidade e aumento da reatividade com aumento da temperatura.

Para melhor aproveitamento das vantagens do uso dos termorígidos é necessário ter conhecimento de detalhes como:

- manuseio, carregamento, processamento;
- cura da resina, ponto gel, temperatura de transição vítrea;
- taxa de reação e cinética;
- habilidade para medir as propriedades do produto final, especialmente a extensão de cura;
- habilidade para determinar os efeitos de enchimento, catalítico, e outros constituintes incluindo mistura atmosférica na cura e propriedades físicas;
- habilidade para determinar ou estimar o tempo de vida útil sob várias tensões e ambientes;
- habilidade para medir degradação e decomposição incluindo a natureza do produto de decomposição e análise; e,
- habilidade para identificar e ou quantificar a resina polimérica, enchimento, e outro constituintes, especialmente para propósito de controle.

Em geral, os materiais resultantes do processo de reticulação apresentam boa estabilidade dimensional e térmica, resistência química e física, alta resistência à tração

e abrasão. Essas características fazem desses materiais um componente ideal de matrizes para adesivos, encapsulantes eletrônicos, compósitos, materiais para implantes ortopédicos, materiais de uso odontológico, aeroespacial, entre outras aplicações.

II.2.3. Agentes de cura

Para a obtenção de um termorígido com aplicação específica, a escolha da resina e do agente de cura é importante e depende das características físicas (em geral, viscosidade, estabilidade), das propriedades (mecânicas, químicas, térmicas, elétricas), da toxicidade, das limitações ambientais e dos custos.

Os agentes de cura mais comuns são as aminas e os anidridos de ácidos carboxílicos. Os agentes de cura são classificados como: de cura a frio ou de cura a quente. No primeiro caso, a polimerização se processa rapidamente a frio à temperatura ambiente e ocorre quando se utiliza uma amina alifática, como por exemplo, aminas primárias e secundárias. No segundo, encontram-se os anidridos de ácidos carboxílicos e as aminas aromáticas, que são muito menos reativos por serem mais estáveis, necessitando de altas temperaturas para a cura. As Tabelas 3 e 4 mostram alguns agentes de cura tipo amina e anidridos de ácidos carboxílicos comerciais^{66,103}.

Tabela 3. Agentes de cura amina

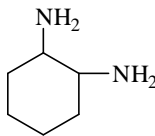
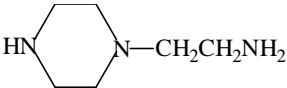
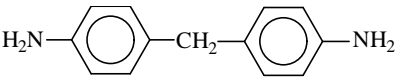
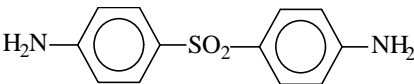
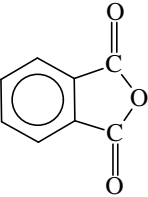
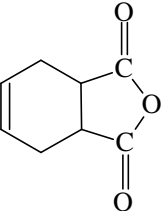
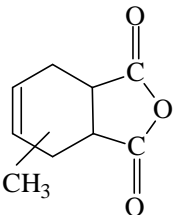
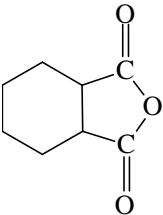
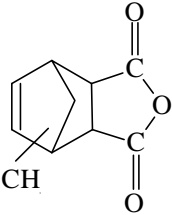
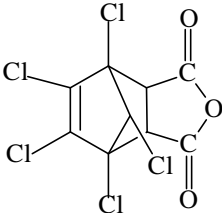
Fórmula Estrutural	Nome	Abreviações
Alifática		
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Dietilenotriamina	DETA
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Trietilenotetramina	TETA
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{NH}_2\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH})_n\text{NH}_2 \end{array}$	Poli(oxipropileno diamina)	
Cicloalifática		
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Poli (glicol amina)	
	1,2 – diamino ciclohexano	DAC
	N – amino etil piperazina	AEP
Aromático		
	4,4'- diamino – difenilmetano	MDA
	4,4'- diamino – difeni sulfona	DDS

Tabela 4. Anidridos de ácidos carboxílicos

Fórmula Estrutural	Nome
	Anidrido ftálico
	Anidrido tetrahidroftálico
	Anidrido metiltetrahidroftálico
	Anidrido hexahidroftálico
	Anidrido metil nádico
	Anidrido cloroendico

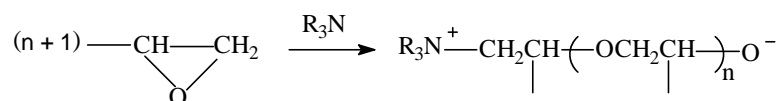
II.2.4. Mecanismo de cura

A otimização da performance das propriedades do material termorígido está relacionada com o tipo das ligações cruzadas da rede tridimensional resultante. Essas propriedades dependem dos agentes e das condições de cura.

Os agentes de cura podem também ser classificados em catalíticos ou co-reativos. Os agentes de cura catalíticos atuam como iniciadores para homo-polimerização de resinas epóxi, enquanto os agentes de cura co-reativos atuam como um co-monômero no processo de polimerização. A Figura 2.8 apresenta estes tipos de agentes de cura. Agentes de cura podem também competir com grupos hidroxilas pendentes na cadeia da resina no processo de polimerização. Além dos anéis epóxi serem susceptíveis a ataques de grupos funcionais com diferentes estruturas, a presença de grupos funcionais vizinhos aos anéis epóxi podem influenciar o processo de cura^{104,105}. Grupos receptores de elétrons adjacentes ao anel epóxi freqüentemente melhoram a reatividade da resina epóxi para reagentes nucleofílicos e retardam para os reagentes eletrofílicos.

Os mais usuais agentes de cura co-reativos são aqueles contendo átomos de hidrogênio ativos, tais como, fenóis, álcoois, trióis, aminas primárias, secundárias e ácidos carboxílicos. As curas catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis, trialeto de boro e bases de Lewis, em geral, aminas terciárias.

Catalítico:



Co-reativo:

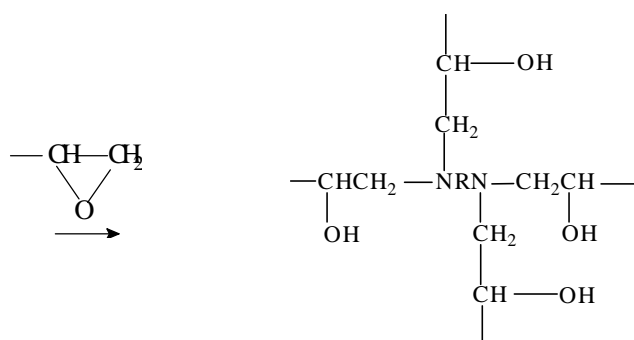
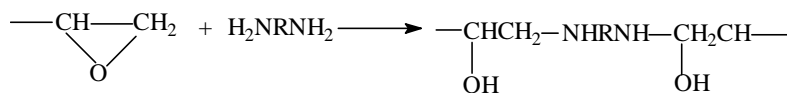


Figura 2.8. Agente de cura catalítico e co-reativo.

Dentre os agentes de cura comuns para resinas epóxi estão as aminas primárias e secundárias. As reações da amina com o anel epóxi são mostradas na Figura 2.9.

A reação de um anel epóxi com uma amina primária, inicialmente produz um álcool secundário e uma amina secundária (Figura 2.9 - a). A amina secundária, por sua vez, reage com um grupo epóxi para dar uma amina terciária e dois grupos hidroxila secundários (Figura 2.9 - b). Quando o agente de cura é uma amina secundária o produto fornece uma amina terciária e um álcool secundário.

Reações competitivas não são detectadas entre uma hidroxila secundária na cadeia e um grupo epóxi para dar um éter¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ quando existe apenas um equivalente estequiométrico ou excesso de amina. Portanto, com excesso de epóxi, os grupos hidroxila secundários formados reagem gradualmente com os epóxi (Figura 2.9 - c). Apesar de as aminas primárias serem consideradas duas vezes mais reativas que as das aminas secundárias, ainda existem controvérsias a esse respeito quando considera-se sua reação com resinas epóxi^{109,100}. Compostos hidroxilados aceleram a taxa de cura das aminas, via

mecanismo proposto por Shechter¹⁰⁷. De acordo com este mecanismo, os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila protonam parcialmente os átomos de oxigênio no grupo epóxi deixando o grupo metileno mais susceptível ao ataque por aminas nucleofílicas (Figura 2.9 - d).

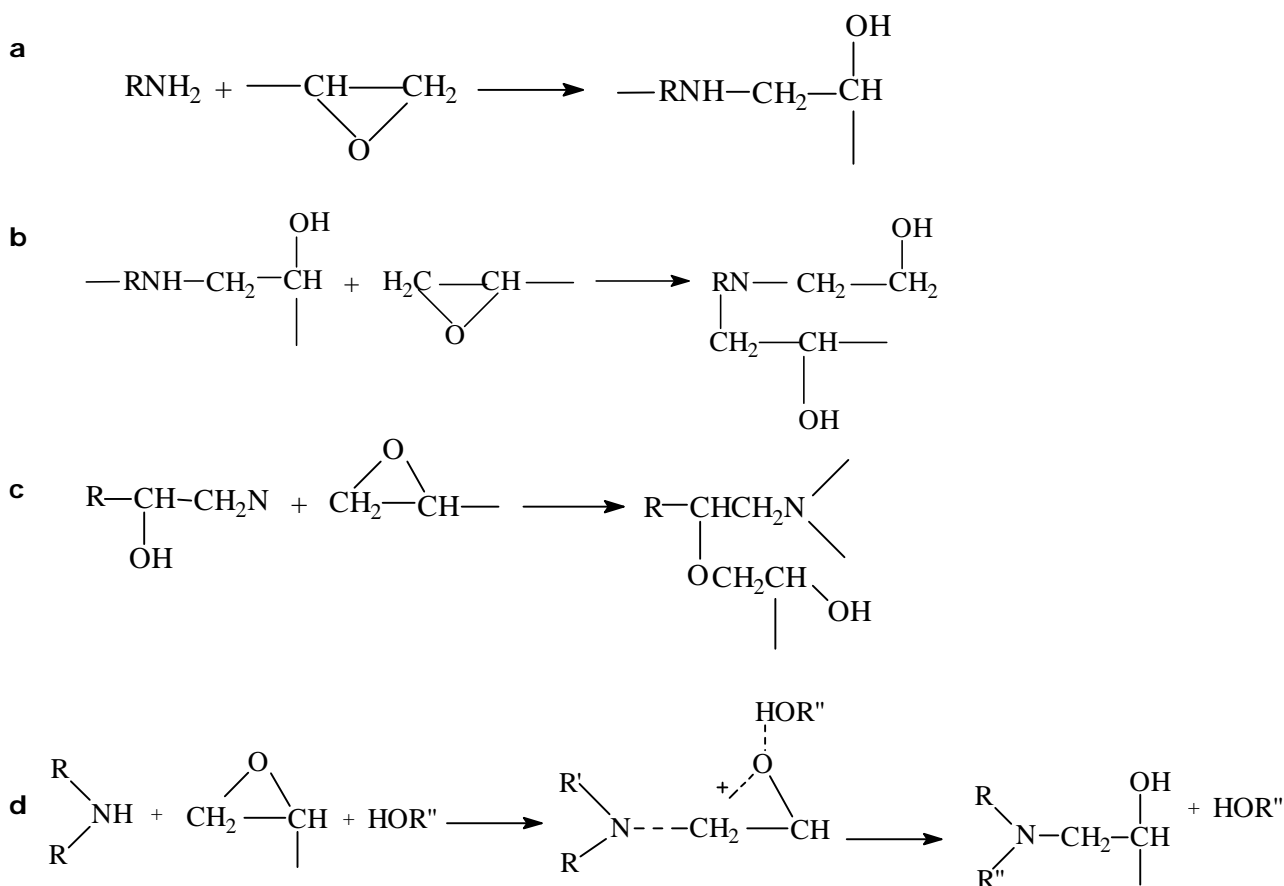


Figura 2.9. Reações de aminas com o anel epóxi.

II.2.5. Aceleradores

Os aceleradores são substâncias que, quando adicionadas aos reagentes principais, aceleram e diminuem a temperatura de cura de um sistema de resina epóxi ^{66,111}.

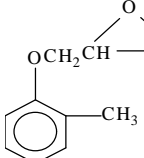
Os aceleradores são geralmente usados em pequenas percentagens (0,2 a 10 % em relação à massa de resina) sendo comumente adicionados a agentes de cura do tipo anidrido. Também podem ser utilizados com aminas, quando se deseja reduzir a temperatura de cura. As aminas terciárias, tais como benzildimetilamina, tri-dimetilaminometil-fenol e o complexo trifluoreto de boro-monoetilamina são aceleradores usuais dos agentes de cura tipo anidro. Um acelerador menos reativo é o 2-etil, 4-metil-imidazol o qual possibilita um tempo de manuseio mais longo à temperatura ambiente e uma temperatura de transição vítrea superior.

II.2.6. Diluentes

Os diluentes são produtos líquidos que, quando adicionados às resinas epóxi, têm por objetivo principal reduzir a viscosidade e melhorar as características de manuseio.

Os diluentes reativos são compostos de baixa viscosidade que contêm grupos epóxi e que participam da reação de polimerização. Os diluentes reativos podem ser glicidil-éteres ou glicidil-ésteres, sendo monofuncionais ou difuncionais. Os diluentes reativos além de reduzir a viscosidade do meio reacional aceleram a velocidade de cura e o grau de cura. Alguns dos principais diluentes reativos utilizados em resinas epóxi são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Alguns principais diluentes reativos para resinas epóxi.

Nomenclatura	Estrutura
n - butil glicidil éter	$C_{12} - C_{14}OCH_2CH \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array}$
C ₁₂ - C ₁₄ alifático glicidil éter	$CH_3(CH_2)_3OCH_2CH \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array}$
o - cresol glicidil éter	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array} \\ \\ OCH_2 \end{array}$ 
neopentil glicol diglicidil éter	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array} CH_2OCH_2 - C \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array} \\ \\ CH_3 \end{array}$
butadienol diglicidil éter	$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array} CH_2OCH_2(CH_2)_4OCH_2 - CH \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \text{---} CH \text{---} CH_2 \end{array}$

Os diluentes não-reativos reduzem significativamente a viscosidade atuando como solventes ou plastificantes¹⁸. Os mais usados são: tolueno, xileno e dibutil ftalato.

II.3. Parâmetros de Processamento das Resinas Epóxi

II.3.1. Cálculo estequiométrico

A obtenção da quantidade estequiométrica do agente de cura para sistema de resina envolvendo reação de cura com poliaminas ou anidridos é geralmente expressa pela equação 2.1.

$$(2.1) \quad \frac{\overline{MM}_{ac}}{k_x} \times 100 = \text{partes por massa de poliamina ou anidrido em 100 partes da massa da resina.}$$

\overline{MM}_{ac} = massa molar da poliamina ou anidrido, k_{rx} = número de hidrogênio ativo da poliamina ou número de grupos anidridos, m_r = massa da resina epóxi

Uma melhor formulação das quantidades estequiométricas entre a resina e o agente de cura, a partir do equivalente-grama da resina determinado experimentalmente, é proposto pela equação 2.2:

$$\frac{\frac{m_r}{\overline{MM}_r}}{k_r} = \frac{\frac{m_{ac}}{\overline{MM}_{ac}}}{k_{ac}} \quad (2.2)$$

k_{ac} - funcionalidade do agente de cura; k_r - funcionalidade da resina epóxi; m_{ac} - massa do agente de cura; m_r - massa de resina epóxi; \overline{MM}_{ac} - massa molar do agente de cura; e \overline{MM}_r - massa molecular média da resina epóxi.

A razão estequiométrica (R) das quantidades dos componentes pode ser calculada conforme equação 2.3.

$$R = \frac{k_{ac} \times \frac{m_{ac}}{MM_{ac}}}{k_r \times \frac{m_r}{MM_r}} \quad (2.3)$$

Onde a massa do agente de cura pode ser obtida pela equação 2.4.

$$m_{ac} = R \times \frac{k_r \times MM_{ac}}{k_{ac} \times MM_r} \times m_r \quad (2.4)$$

II.3.2. Funcionalidade das resinas epóxi

A funcionalidade de uma resina epóxi é definida como o número médio de grupos reativos, ou seja, de grupos epóxi, por unidade de monômero. Para a sua determinação são necessários os valores do equivalente epóxi (EE) dados pela equação 2.5, (determinado experimentalmente por análise volumétrica) e a massa molar média da resina em questão, fornecida pelo fabricante ou determinada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

$$EE = \frac{MM_r}{k_r} \quad (2.5)$$

Para as resinas epóxi DGEBA e TGDDM os valores teóricos de k_r são 2 e 4, pois há um e dois grupos funcionais epóxi, em cada extremidade das cadeias respectivamente, (Figura 2.3 e 2.4).

II.3.3. Viscosidade

A viscosidade, ou mais precisamente, o coeficiente de viscosidade de um líquido, mede a resistência ao escoamento sob tensão¹¹². Para o manuseio e processamento de uma resina para uma determinada aplicação específica é muito importante este parâmetro, do qual as propriedades finais do produto são dependentes.

Quando a resina reage com o agente de cura, a polimerização ocorre, dando origem a moléculas cada vez maiores, o que faz aumentar a viscosidade do material. Este processo também depende da temperatura e do agente de cura, entre outros fatores. Na realidade, o controle de temperatura é essencial, pois a viscosidade diminui rapidamente com o aumento da mesma. Assim, o conhecimento do comportamento viscosimétrico do material resultante, em função da temperatura é de grande validade. Na temperatura ambiente, quanto menor forem as viscosidades, da resina e do agente de cura separadamente, tanto menor será a viscosidade inicial do sistema.

II.3.4. Tempo de manuseio

O tempo de manuseio é aquele em que um sistema de resina permanece com viscosidade baixa o suficiente para ser processada¹¹³. O tempo de manuseio depende da viscosidade da resina, do agente de cura e da temperatura.

II.3.5. Tempo de gel

Para o processamento de sistemas de resina, o conhecimento do comportamento do sistema no decorrer da reação de polimerização, além do seu tempo de gel a uma determinada temperatura, e as características de cada sistema são importantes, pois influenciam as propriedades finais do material. Na medida em que a reação ocorre, as

cadeias do polímero alongam-se, depois se ramificam, e sua flexibilidade e mobilidade diminuem. No ponto de gel coexistem uma rede tridimensional infinita e numerosas cadeias livres. Após o ponto de gel, a rede densifica-se, conforme ilustrado na Figura 2.6.

Teoricamente, o ponto de gel corresponde ao limiar de formação de uma rede de massa molar infinita. Praticamente, é a transformação súbita irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico. A determinação do tempo gel pode ser obtida experimentalmente por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ¹¹³.

II.3.6. Ciclo de Cura

O desempenho de um sistema de resina epóxi desejado não depende somente dos tipos de reagentes envolvidos, mas também das condições de processamento usadas na cura, ou seja, temperatura, tempo e pressão. Os parâmetros envolvidos nos ciclos de cura podem ser determinados experimentalmente por técnicas de análise térmica ^{66, 113}.

A cura pode envolver simultaneamente a conversão e a reticulação. Na conversão está relacionado aspecto concernente à reação química, enquanto, na reticulação, o aspecto tridimensional do processo de cura. Normalmente, o grau de cura significa o grau de reticulação, o qual depende da conversão química e da funcionalidade dos componentes envolvidos na reação de cura.

II.4. Propriedades físicas a serem consideradas no estudo dos materiais poliméricos

A produção de novos materiais poliméricos, nos últimos anos, tem possibilitado inúmeras propostas de aplicações tecnológicas. A utilização desses materiais como produto comercial normalmente requer propriedades específicas para aplicações afins.

O conhecimento das propriedades físicas (propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, etc) do material pode mostrar as vantagens e desvantagens para diferentes aplicações. Essas propriedades são normalmente avaliadas por métodos clássicos descritos, muitas vezes empíricos, elaborados por normas técnicas de cada país. De maneira geral, as propriedades físicas não envolvem modificações na estrutura molecular dos materiais, mas as propriedades químicas, sim. Estas estão relacionadas a aplicações que requerem resistência à oxidação, resistência a radiações ultravioleta, à hidrofobicidade e inércia química a reagentes e solventes.

No Brasil, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) é a norma técnica referencial para a produção de materiais poliméricos. Porém, devido à insuficiência de determinações para todos os materiais produzidos, algumas vezes recorre-se aos protocolos americanos (American Standards for Testing and Material, ASTM), aos britânicos (British Standards, BS), aos alemães (Deutsche Institut für Normung, DIN), aos franceses (Association Française de Normalisation, AFNOR), e aos internacionais da International Organization for Standardization, (ISO).

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das características que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, e são manifestadas pela capacidade de esses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, com relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante, histerese. Essas relaxações

dependem da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis e da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos.

II.4.1. Propriedades mecânicas

A compreensão das propriedades de um material sob o ponto de vista do químico, normalmente restringe-se ao conhecimento da estrutura molecular, da configuração, da conformação, do empacotamento e da energia. Muitas vezes são deixadas para o segundo plano por serem pouco freqüentes questões como: - Que características no âmbito da estrutura molecular e das propriedades físico-químicas deve apresentar um material de forma que possa ser usado numa determinada aplicação ?

Nos últimos anos foram feitos avanços significativos na tentativa de ser determinadas as propriedades físicas do material através do conhecimento da sua estrutura, embora muitas das propriedades físico-químicas ainda não possam serem previstas ¹¹⁴. Diante deste fato, é imprescindível que se faça avaliações físico-químicas, como por exemplo, a de testes mecânicos que fornecem várias informações e são rotineiramente realizados em laboratórios de pesquisa de materiais, em investigações científicas ou em indústrias.

As propriedades mecânicas de um material podem ser analisadas por vários ensaios, tais como tração, flexão, fadiga, impacto, compressão, torção, dureza, entre outras ¹¹⁵.

II.4.1.1. Ensaios de tração

Para o ensaio de tração, as amostras são preparadas de acordo com as normas técnicas americanas (ASTM), onde são indicadas as formas e dimensões dos corpos de prova¹¹⁶. A Figura 2.10 mostra um exemplo de corpo de prova para ensaio de tração.

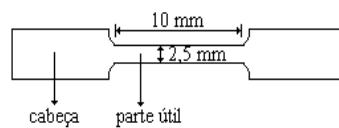


Figura 2.10. Representação de um corpo de prova para o ensaio de tração

A tensão, em ensaio de tração (σ), é definida pela força por unidade de área:

$$s = \frac{F}{A_o}$$

onde F é a força em cada ponto e A_o é a área inicial da secção transversal do corpo de prova.

A deformação (ϵ) é a mudança de comprimento por unidade de comprimento original, produzida pela tensão aplicada.

$$e = \frac{(L - L_0)}{L_0}$$

A deformação ou alongação é relativa ao comprimento, podendo ser expressa em percentagem. Através dessa força aplicada no material, é possível construir um gráfico de tensão em função da deformação, mostrado na Figura 2.11.

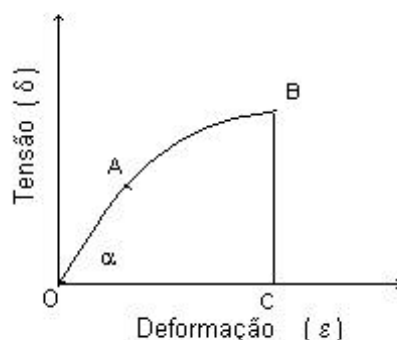


Figura 2.11. Gráfico de tensão em função da deformação de um material

O segmento da reta AO da curva, Figura 2.11, é denominado de região elástica, ou seja, quando uma força é aplicada à amostra, as cadeias poliméricas do material se orientam (diminui a entropia) e a amostra é alongada. Quando essa mesma força é retirada, as cadeias retornam ao comprimento original e a amostra retorna ao tamanho original. Na região elástica, pode-se obter o módulo de elasticidade pela linearidade da curva do gráfico de tensão, em função da deformação. Através do ângulo (α) tem-se o módulo de Young, dado por:

$$\operatorname{tg} \alpha = \sigma / \varepsilon$$

onde, σ é a tensão (MPa ou N/m²) e ε a deformação (%). O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), mede a rigidez do material. Quanto maior o módulo de Young menor será a deformação elástica, e consequentemente, maior será a rigidez do material.

Para tensões mais elevadas pode ocorrer um deslocamento permanente das cadeias do material. Esse tipo de deformação não é reversível como a deformação elástica e, é conhecida como deformação plástica, sendo caracterizada por um aumento relativamente grande da deformação, com variação pequena da tensão (parte AB no gráfico, Figura 2.11). Um material que possui uma região plástica extensa é classificado

como material dúctil. Através do gráfico de tensão versus deformação, pode-se também calcular a tenacidade do material (capacidade do material absorver energia durante a tensão que o levou à ruptura). Essa energia é calculada através da área OBC, sob a curva de tensão versus deformação. O ponto B representa a tensão e a deformação máxima do material, ou seja, a tensão de ruptura do material. A Figura 2.12 representa a características de cinco materiais poliméricos.

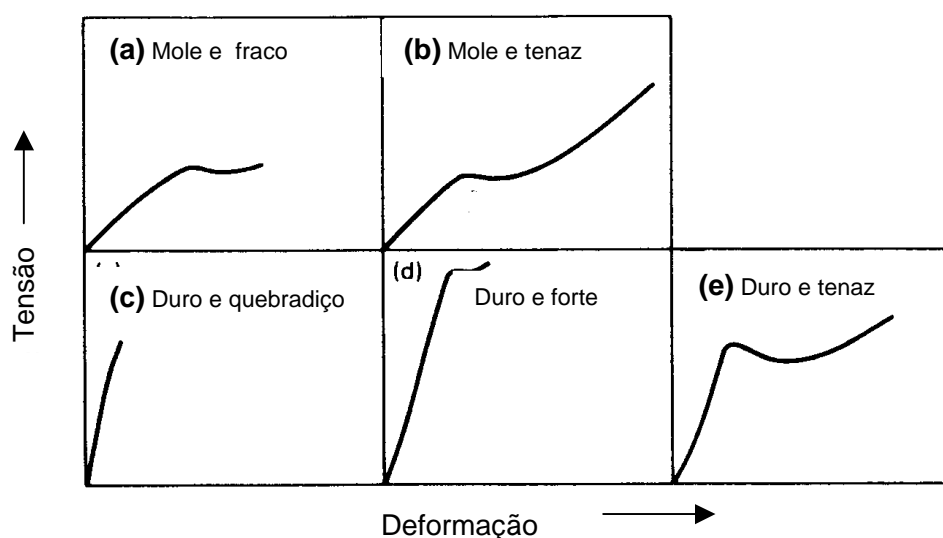


Figura 2.12. Curvas características de tensão-deformação para cinco tipos de materiais poliméricos.

II.4.2. Propriedades térmicas

A principal razão pela qual os polímeros sintéticos ainda não são os substitutos dos metais e cerâmicas é a inabilidade em manterem suas vantajosas propriedades físicas a elevadas temperaturas. Entre outras desvantagens estão sua alta capacidade de expansão térmica, fragilidade a baixas temperaturas, flamabilidade, além da pouca estabilidade térmica a elevadas temperaturas¹¹⁷.

Considerando todos estes fatores, a análise térmica de materiais poliméricos tem se tornado muito importante em vários programas de avaliações, bem como nas pesquisas tecnológicas aplicadas ao uso de materiais naturais e sintéticos.

As propriedades térmicas dos materiais poliméricos são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor é fornecido ou liberado pelo material. A capacidade de transferir calor é medida pela condutividade térmica, a capacidade de armazenar calor é avaliada pelo calor específico e as alterações dimensionais, devido às mudanças de temperatura, estimadas pela expansão térmica. Entre outras propriedades que podem ser observadas nos materiais poliméricos, quando sujeitos a variações térmicas, pode-se incluir a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e a transição vítrea (T_g).

A análise térmica pode ser realizada através de uma série de técnicas que medem mudanças das propriedades físicas ou químicas dos materiais poliméricos em função da temperatura, e incluem:

- a) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- b) Análise Termogravimétrica (TGA);
- c) Análise Termomecânica (TMA);
- b) Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

II.4.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A DSC é a mais utilizada no estudo de materiais poliméricos, pois permite que sejam medidos a temperatura e o calor associados com as transições que possam ocorrer no material polimérico^{66,118}. Nesta técnica a diferença no fluxo de calor dentro de uma substância e referência são medidas com uma função de uma amostra de temperatura enquanto as duas são sujeitas a um programa de controle de temperatura.

Nos termorígidos, onde observa-se o fenômeno de comportamento reo-cinético, devido ao aumento da temperatura pela liberação de calor da reação, a análise térmica é imprescindível. Nestes casos, o comportamento cinético ocorre simultaneamente ao reológico, o qual é caracterizado pelo aumento da viscosidade.

No caso particular da cura das resinas epóxi, onde a massa molar aumenta proporcionalmente com o aumento na viscosidade e liberação de calor, esta técnica permite estudar o tempo gel, os perfis de cura de diferentes reagentes, grau de cura, temperatura de transição vítrea, ciclos de cura e as melhores condições para preparação das amostras.

Nas resinas epóxi, para um determinado agente de cura, um dos fatores mais importantes no que concerne à processabilidade, às propriedades mecânicas, e à sua morfologia é o tempo de gelificação. Para a determinação do tempo de gelificação, a mistura reacional é monitorada dentro de um forno à temperatura controlada, com o registro da temperatura *versus* tempo¹¹⁹. Inicialmente, observa-se um aumento gradual da temperatura com o tempo, mantendo-se esta, então a temperatura constante até que ocorra a exoterma de cura e conseqüente aumento acentuado da temperatura (Figura 2.15).

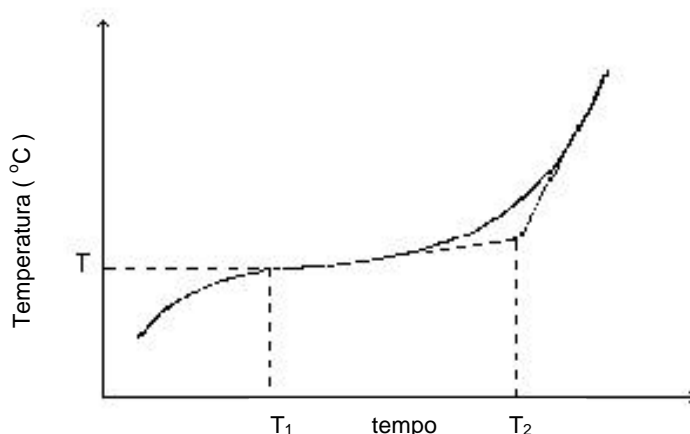


Figura 2.13. Termograma de DSC utilizado para determinação do tempo gel.

O tempo gel é determinado pela interseção das duas tangentes obtidas, descontando-se o tempo que a resina leva para chegar temperatura constante (T):

$$\text{Tempo gel } (T_{\text{gel}}) = T_2 - T_1$$

No termograma de DSC obtido na cura de uma resina epóxi, a taxa de liberação de calor (dH/dt) exibe um máximo quando plotada em função do tempo, e é proporcional à taxa de geração de calor na reação, Figura 2.16.

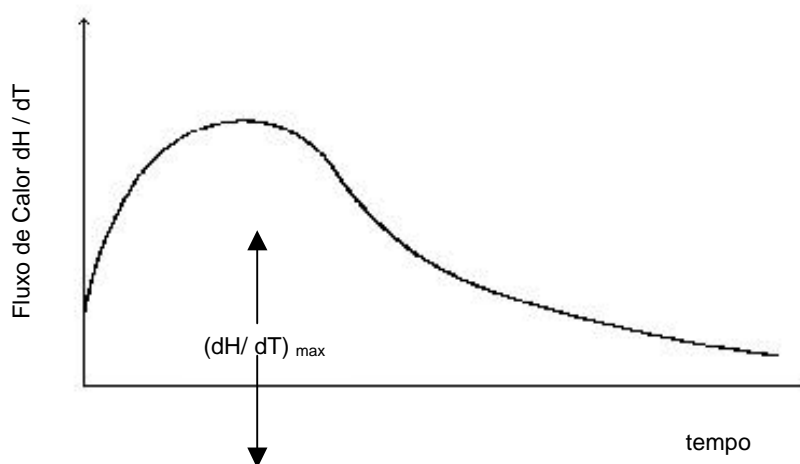


Figura 2.14. Termograma esquemático da varredura isotérmica obtida por DSC na cura de uma resina epóxi.

Assumindo que o fluxo de calor relativo à linha base do instrumento é proporcional à taxa de reação ou à taxa de conversão $d\alpha/dt$ e considerando que a conversão α é função do tempo e da temperatura, temos a equação 2.9.

$$\alpha = (T, t)$$

Diferenciando, obtemos:

$$d\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T dt + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t dT$$

Dividindo por dt, temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_t \beta$$

Para um evento isotérmico, $\beta = 0$, temos:

$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_T \sim \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T = k \cdot f(\alpha) \quad (2.9)$$

Todos os estudos cinéticos relatam a taxa de conversão $d\alpha/dt$ à temperatura constante como função da concentração do reagente $f(\alpha)$ e de uma constante k . Esta equação geral permite investigar a cinética da reação da cura de termorígido de n-ésima ordem e autocatalítica.

Considerando a equação cinética para uma reação de n-ésima ordem, temos que:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n \quad (2.10)$$

Sendo a taxa de conversão proporcional à concentração "c" existente no meio reacional no tempo t, podemos substituí-la pela concentração fracional " α ":

$$\alpha = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad \text{ou} \quad \alpha = 1 - \frac{c}{c_0}$$

então, para termorígidos que seguem a cinética n-ésima ordem,^{66,120,121} temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{dc}{c_0 dt} = k' \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.11)$$

onde:

c_0 = concentração inicial

k' = constante de velocidade aparente = $A \exp(-E_a/RT)$

E_a = energia de ativação

Esta equação pode ser extendida ao modelo de reação auto-catalítica onde temos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{dc}{c_0 dt} = (k_1 - k_2 \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (2.12)$$

onde:

k_1 = constante da velocidade da reação catalítica,

k_2 = constante de velocidade da reação autocatalítica.

Para determinar o grau de conversão ou cura de um termorigido durante uma isoterma de reação¹²², pode-se relacionar α com a entalpia (ΔH) ou calor de reação envolvido durante o processo de acordo com a equação 2.13.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{Tot} - \Delta H_R}{\Delta H_{Tot}} \quad (2.13)$$

Onde:

α = é o grau aparente de conversão da reação de cura;

ΔH_R = é a variação da entalpia residual, ou seja, o calor envolvido para complementar a cura;

ΔH_{Tot} = é a variação de entalpia para o processo, ou seja, é o calor total liberado quando o material não curado é levado à cura completa.

A variação da entalpia residual (ΔH_R) para complementar a reticulação pode ser determinada a partir da área do pico exotérmico de cada termograma, conforme mostrado na Figura 2.17.

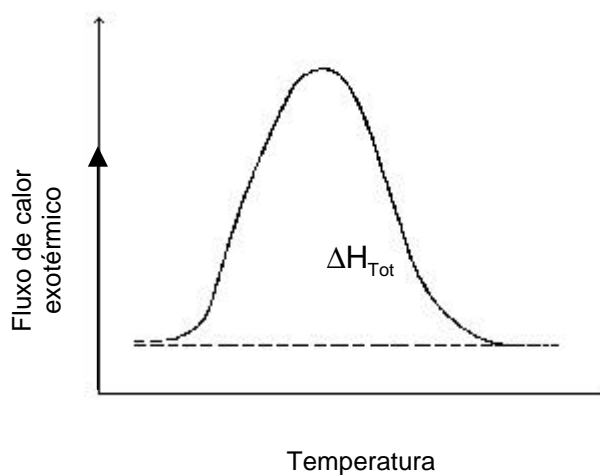


Figura 2.15. Termograma esquemático da varredura dinâmica obtida por DSC para determinação do grau de conversão ou cura.

II.4.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica, variações na massa de um material são medidas em função da elevação da temperatura ou em condições isotérmicas em função do tempo. Uma das mais importantes aplicações é a avaliação da estabilidade térmica de um material. Esta técnica também permite, através de diferentes velocidades de aquecimento, determinar a energia de ativação envolvida no processo de degradação ^{123,124}.

II.4.2.3. Análise Termo-mecânica (TMA)

Dentre as diversas técnicas disponíveis para caracterização das propriedades físicas dos materiais, as medidas de dilatométrica feitas através da termodilatometria (TMA) ou análise termomecânica têm oferecido relevante contribuição, pois, alterações nas propriedades físicas de um material podem ser observadas em função da temperatura.

Através da adaptação de uma sonda apropriada no equipamento (TMA) é possível medir os diferentes tipos de variações sofridas por uma amostra. Assim, é possível fazer medidas de penetração, expansão, alongação, contração, torção e flexão¹²⁵.

A expansão térmica é usualmente medida por dois caminhos: estático ou dinâmico. No procedimento estático, a temperatura de um material sob investigação fica constante, após um certo intervalo de tempo, e a variação do comprimento, que ocorre durante a passagem de uma temperatura para outra, é medida sucessivamente. No procedimento dinâmico, a temperatura de uma amostra varia continuamente, e observações indiretas na variação do comprimento das amostras são feitas simultaneamente. O procedimento dinâmico é mais vantajoso que o método estático, entretanto, a temperatura dentro da amostra pode não ser uniforme, e, assim, os resultados obtidos podem não ser muito acurados, a menos que a taxa de aquecimento ou resfriamento seja muito lenta. Portanto, o método dinâmico tem a vantagem adicional no sentido de que observações podem ser feitas através de transformações de fase, se alguma ocorrer na amostra.

Nos últimos tempos, um grande número de trabalhos com o objetivo de determinar o coeficiente de expansão térmica de materiais, tais como, metálicos, cerâmicos, fibras, etc, têm sido publicados. Para materiais poliméricos considerados perfeitamente isotrópicos, o coeficiente de expansão térmica linear é igual em todas as direções. Para esses materiais considera-se que o coeficiente de expansão volumétrica é, aproximadamente, três vezes o valor do coeficiente de expansão térmica linear α_l , o qual

pode ser facilmente determinado por análise termomecânica (TMA), em um grande intervalo de temperatura. Exceção deve ser feita a alguns materiais poliméricos, como materiais cerâmicos, fibras, entre outros, onde existem orientações preferíveis sendo considerados materiais anisotrópicos.

Na análise termomecânica (TMA), uma sonda de quartzo colocada sobre a amostra mede o deslocamento linear da sonda quando o material é submetido a um programa de aquecimento. O movimento da amostra é transformado em um sinal elétrico por um dispositivo (linear variable differential transformer – LVDT) e registrado com uma função da temperatura ou do tempo (medidas isotérmicas).

Uma representação esquemática do equipamento de análise termo-mecânica é representada na Figura 2.18.

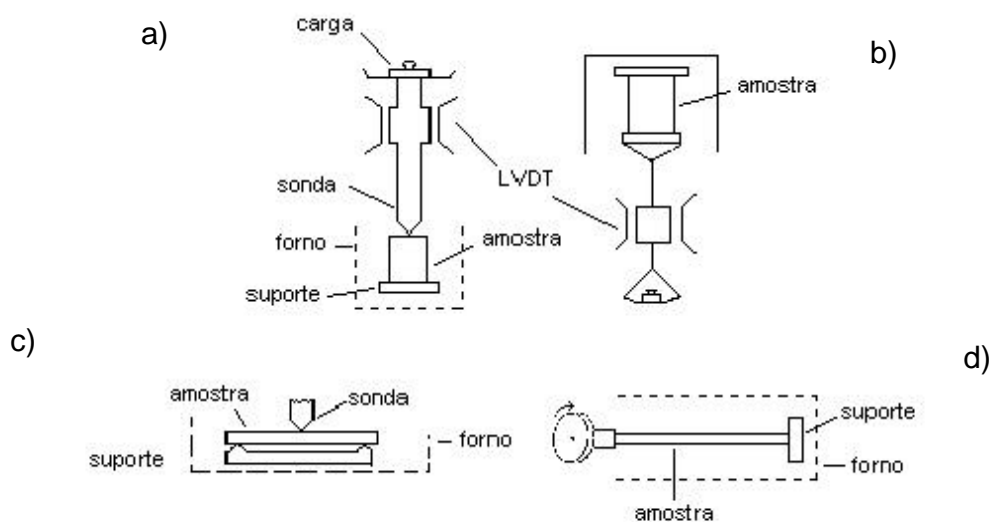


Figura 2.16. Análise termomecânica (TMA); a) expansão / penetração, b) extensão, c) flexão e d) torção.

Uma das mais importantes medidas feitas pela técnica de TMA é a do coeficiente de expansão térmica linear que é definido como:

$$\alpha_l = \frac{\Delta L}{L_o \Delta T} \quad (2.14)$$

Onde :

α_l = Coeficiente de expansão térmica linear (°C⁻¹)

ΔL = Variação dimensional linear da amostra (mm)

ΔT = Variação de temperatura (°C)

L_o = Dimensão linear da amostra (mm)

A Figura 2.19 mostra uma curva de TMA obtida de um material polimérico.

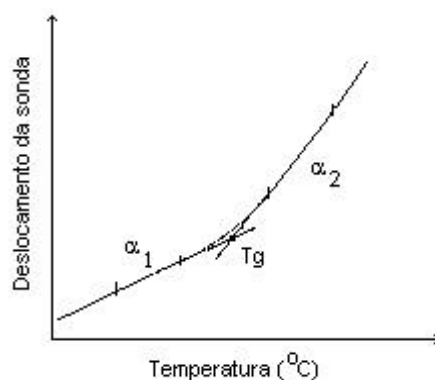


Figura 2.17. Curva de TMA de um material polimérico.

Uma metodologia alternativa para medições do coeficiente de expansão térmica para materiais com comportamento anisotrópico ou isotrópico pode ser feita através da determinação do coeficiente de expansão térmica volumétrica ^{126,127}.

Para materiais com comportamento anisotrópico, a determinação do coeficiente de expansão térmica volumétrica pode ser obtida de duas equações derivadas a partir do princípio de aditividade do volume do polímero e não solvente (líquido). A expressão é descrita como:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{poli}} + V_{\text{liq}} \quad (2.15)$$

e derivando parcialmente em relação à temperatura na pressão e composição constante,

$$\left(\frac{\partial V_{\text{total}}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V_{\text{poli}}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V_{\text{liq}}}{\partial T} \right)_p \quad (2.16)$$

Por definição $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = v\alpha$, onde $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

$$\alpha_{\text{total}} V_{\text{total}} = \alpha_{\text{poli}} V_{\text{poli}} + \alpha_{\text{liq}} V_{\text{liq}} \quad (2.17)$$

Considerando que a variação da fração volumétrica do polímero, ϕ_{poli} , é negligenciável na faixa de temperatura experimental, a equação usada para calcular o coeficiente de expansão térmica do polímero é expressa em termos da fração volumétrica do polímero, ϕ_{poli} .

$$\alpha_{\text{poli}} = \frac{\alpha_{\text{total}} - (1 - \phi_{\text{poli}})\alpha_{\text{liq}}}{\phi_{\text{poli}}} \quad (2.18)$$

onde: $\phi_{\text{poli}} = V_{\text{poli}} / V_{\text{total}}$, V_{poli} = volume do polímero, V_{total} = volume total do polímero e não solvente no dilatômetro na temperatura inicial experimental.

Os valores dos coeficientes de expansão térmica dos polímeros obtidos por meio da equação (2.16) podem ser facilmente demonstrados, levando em consideração que a massa

(w) , densidade (ρ) , volume total (V_{total}), α_{liq} e α_{total} são determinados experimentalmente.

Considerando que o volume do polímero e do líquido são funções da temperatura, uma maneira mais rigorosa de expressar a equação (2.15) via relação volume–temperatura, por meio da definição do coeficiente de expansão térmica e integrado em constante α , é dado por:

$$V_i = V(T) = V(T_0) \exp[\alpha(T-T_0)] \quad (2.19)$$

onde: T = temperatura experimental, T_0 = temperatura inicial experimental, e (T) indica uma função da temperatura.

A relação volume–temperatura via definição do coeficiente de expansão térmica de cada espécie foi definida,

$$V_{\text{poli}} = \left(\frac{W_{\text{poli}}}{\rho_{\text{poli}}} (T_0) \right) \exp[\alpha_{\text{poli}}(T-T_0)] \quad (2.20)$$

e

$$V_{\text{liq}} = \left(V_{\text{total}}(T_0) - \frac{W_{\text{poli}}}{\rho_{\text{poli}}} (T_0) \right) \exp[\alpha_{\text{liq}}(T-T_0)] \quad (2.21)$$

onde: w_{poli} = massa do polímero, ρ_{poli} = densidade do polímero, $v_{\text{total}}(T_0)$ = volume do polímero e não solvente no dilatômetro na temperatura inicial experimental, e α_i = coeficiente de expansão térmica da espécie i.

Subseqüentemente, a determinação do coeficiente de expansão térmica do polímero foi calculada, substituindo (2.20) e (2.21) em (2.17),

$$\alpha_{\text{total}} V_{\text{total}}(T) = \alpha_{\text{poly}} \left(\frac{W_{\text{poly}}}{\rho_{\text{poly}}} (T_0) \right) \exp \left[\alpha_{\text{poly}} (T - T_0) \right] + \alpha_{\text{liq}} \left(V_{\text{total}}(T_0) - \frac{W_{\text{poly}}}{\rho_{\text{poly}}} (T_0) \right) \exp \left[\alpha_{\text{liq}} (T - T_0) \right] \quad (2.22)$$

rearranjando:

$$f(\alpha_{\text{poly}}, V_{\text{total}}, T) = \alpha_{\text{poly}} \cdot V_{\text{poly}}(T_0) \exp \left[\alpha_{\text{poly}} (T - T_0) \right] + \alpha_{\text{liq}} \cdot V_{\text{liq}}(T_0) \exp \left[\alpha_{\text{liq}} (T - T_0) \right] - \alpha_{\text{total}} V_{\text{total}}(T) = 0$$

onde: $v_{\text{poly}}(T_0)$ = volume do polímero à temperatura inicial, $v_{\text{liq}}(T_0)$ = volume do líquido à temperatura inicial, $v_{\text{total}}(T)$ = total volume do polímero e não solvente no dilatômetro à temperatura T.

Então, a partir dos dados experimentais (V_i , T_i), apresentados na equação 2.22, podemos encontrar os valores de α_{poly} . Os coeficientes de expansão térmica dos polímeros podem ser obtidos utilizando o programa matemático, Mathcad 6 plus.

A Figura 2.20 mostra os coeficientes de expansão térmica do polímero α_i , correspondentes ao conjunto de dados (V_i , T_i).

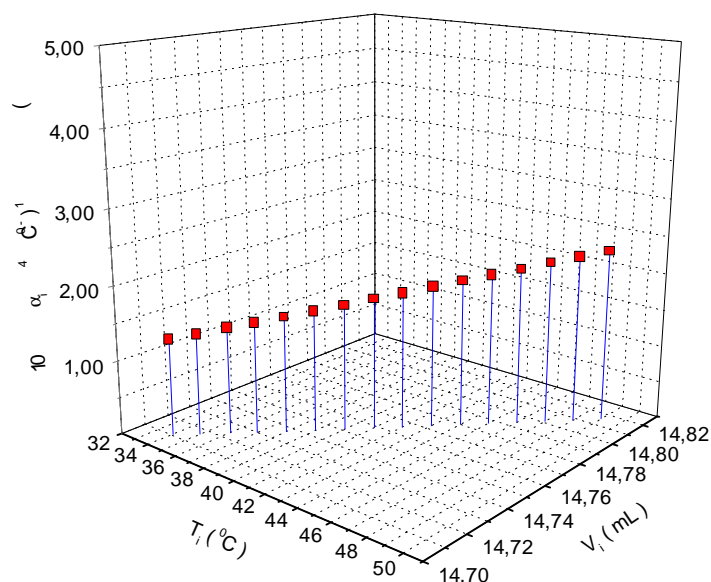


Figura 2.18. Os coeficientes de expansão térmica do Poliestireno (PS), determinados, a partir dos dados experimentais (V_i, T_i) , utilizando a equação 2.22 e o programa Mathcad 6 plus.

II.4.3. Outras propriedades a serem consideradas no estudo dos materiais poliméricos

II.4.3.1. Densidade

A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Os materiais poliméricos são todos comparativamente pouco densos e apresentam densidade normalmente na faixa de 0.9 -1.5 g / mL. A expressão densidade ou densidade absoluta pode ter diversos significados; assim, a massa por unidade de volume, a uma certa temperatura, é também chamada de massa específica e é medida nas unidades g / cm³, Kg / m³, g / mL. Por outro lado, pode significar o

quociente de duas massas específicas, sendo uma delas tomada como padrão, e neste caso é chamada de densidade relativa, que é uma grandeza adimensional. Esses valores são praticamente iguais, e geralmente se emprega apenas o termo densidade. Os métodos ASTM D792 e D1895 descrevem a determinação das diferentes densidades.

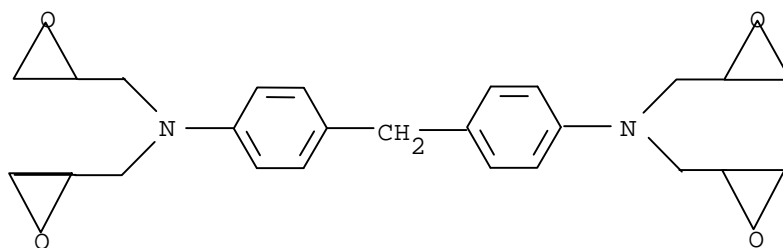
II.4.3.2.Variação dimensional

A estabilidade dimensional é uma propriedade importante para aplicações técnicas, como, por exemplo, em engrenagens, peças de encaixe, próteses dentárias, etc. Para os materiais poliméricos com determinadas aplicações específicas, onde a polimerização ocorre com contração do material, a avaliação da variação dimensional é de grande importância. Não há um método de uso geral para a determinação dessa característica, mas pode ser obtida através do método ASTM D 756.

Capítulo III – Parte Experimental

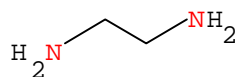
III.1. Reagentes

A resina epóxi - N', N'- tetraglicidil - 4, 4' - diaminodifenil metano (TGDDM) foi fornecida pela Ciba-Geigy e é comercializada como Araldite (MY- 720), Epoxy Resin, Engineering Thermosets.

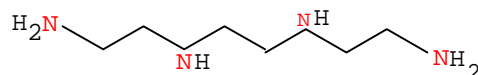


Resina Epóxi (TGDDM) da Ciba-Geigy

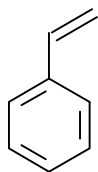
- Etilenodiamina (EDA), foi fornecida pela Vetec e Aldrich.



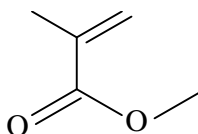
- Trietilenotetramina (TETA), foi fornecida pela Aldrich.



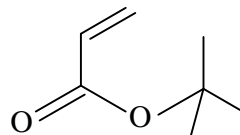
- O Estireno (S), Metacrilato de Metila (MMA) e Acrilato de t-Butila, foram fornecidos pela Aldrich.



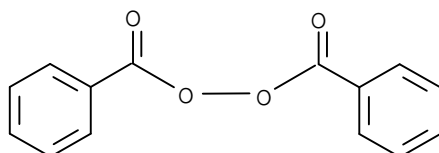
Estireno (S)



Metacrilato de metila (MMA)



Acrilato de t-Butila (t-BA)



- O peróxido de Benzoíla (Bz_2O_2) foi fornecido pela Aldrich.

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

III.2. Metodologia e Equipamentos

III.2.1. Caracterização da resina epóxi (TGDDM)

A resina epóxi comercial, que foi usada como recebida, foi caracterizada por meio de espectrofotômetro no infravermelho (Espectrofotômetro Perkin Elmer ,modelo 16 PC, com resolução 4 cm^{-1}) ; análise elementar (CHN) (Analisador) e ressonância magnética nuclear (RMN- ^1H) equipamento ().

III.2.2. Preparação das redes poliméricas à base de resina epóxi (TGDDM) curada com etilenodiamina (EDA) ou trietilenotetramina (TETA).

Quantidades definidas de resina epóxi (TGDDM) foram colocadas em placa de petri, mecanicamente misturadas e homogeneizadas, com o agente de cura (EDA ou TETA) na relação estequiométrica 1:1 de resina/amina:

$$\frac{\frac{m_{\text{epóxi}}}{M_{\text{epóxi}}}}{k_{\text{epóxi}}} = \frac{\frac{m_{\text{amina}}}{M_{\text{amina}}}}{k_{\text{amina}}}$$

onde:

m é a massa da resina ou de amina ; $k_{\text{epóxi}}$ = número de anéis epóxi na estrutura da resina ; $M_{\text{epóxi}}$ = massa molar da resina epóxi; M_{amina} = massa molar da amina; k_{amina} = número de hidrogênios ligados aos nitrogênios das aminas.

III.2.3. Síntese das pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA

Estireno ou metacrilato de metila ou acrilato de t-butila contendo peróxido de benzoíla (2 g de Bz_2O_2 / 100 mL de volume) foram adicionado e misturados mecanicamente, com a resina epóxi nas composições de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa do monômero em % / massa da resina epóxi em %) respectivamente. Em seguida, foi adicionado agente de cura EDA ou TETA na relação estequiométrica resina epóxi / amina (1:1).

A Figura 3.1 mostra as características da resina epóxi antes e após a adição de acrilato de t-butila.

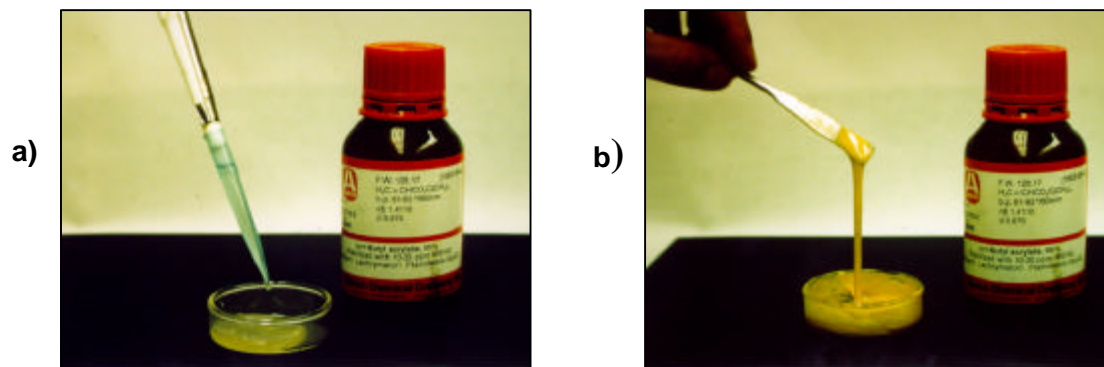


Figura 3.1. Característica da resina epóxi a) antes e b) após adição de acrilato de t-butila.

Após homogeneizada à temperatura ambiente por 10 minutos, a mistura foi mantida em um forno à temperatura de 40 °C durante 12 horas para realização do processo de cura. Desta forma foram preparados as seguintes pseudo-RPIs:

- 1) Resina epóxi curada com EDA ou TETA em presença de poliestireno;
- 2) Resina epóxi curada com EDA ou TETA em presença de polimetacrilato de metila;
- 3) Resina epóxi curada com EDA ou TETA em presença de poliacrilato de t-butila.

III.2.4. Medidas físicas usadas na caracterização das redes poliméricas e das pseudo-RPIs

III.2.4.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada para acompanhar a formação das redes poliméricas á base de resina epóxi curada com EDA ou TETA.

Para tempos superiores a 4 horas de cura foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier (Perkin Elmer, modelo 16 PC) com resolução 4 cm^{-1} . Para tempos inferiores a 4 horas de cura foi utilizado um espectrômetro Mattson modelo 5000 series Galaxy capaz de obter resolução melhor que $0,5\text{ cm}^{-1}$, interfaciado com um PC 486 / 50MHz com um programa WinFIRST v.1.0.

Quantidades determinadas das amostras previamente preparadas foram colocadas entre duas janelas de NaCl ou KBr, fixadas no suporte e mantidas em um forno com temperatura constante a 40°C . Os espectros foram, então registrados em intervalos de tempo.

III.2.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para o estudo cinético da cura da resina epóxi (TGDDM) com os agentes de cura EDA ou TETA formando as redes poliméricas, foi utilizado um equipamento DSC-50 da Shimadzu, previamente calibrado com índio, sob fluxo de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

Amostras cujas massas variaram entre 4 e 7 mg foram colocadas em painéis de alumínio, utilizadas em equipamentos de DSC. Os termogramas para estas misturas, foram feitos desde à temperatura ambiente até a temperatura de 200°C . A variação da entalpia residual (ΔH_r), ou seja, o calor evoluído para complementar a reticulação, foi determinado a partir da área do pico exotérmico de cada termograma, sendo o grau aparente de conversão da reação de cura (α) calculado a partir da equação 2.12.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{Tot}} - \Delta H_{\text{R}}}{\Delta H_{\text{Tot}}} \quad (2.12)$$

III.2.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica das amostras foi observada usando um analisador térmico, Shimadzu TGA-50. Quantidades da amostra (entre 5 e 10 mg) foram colocadas em cela de platina adequada à termobalança e aquecida até 700 °C com velocidade de varredura de 10 °C / min. A taxa de fluxo de nitrogênio purgado foi de 50 mL/ min.

III.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia das redes poliméricas e pseudo-RPIs foi realizado utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Philips, modelo EX-30). As amostras previamente preparadas foram fraturadas em nitrogênio líquido. As superfícies de fraturas foram fixadas em um suporte e revestidas com uma fina camada de ouro utilizando um Sputter Coater V modelo SCD 050.

III.2.4.5. Análise mecânica

As medidas de tensão e deformação na tração foram realizadas em temperatura ambiente usando um Instron™ modelo 8501, com um sistema de teste mecânico servo-hidráulico, equipado com garras pneumáticas da Lloyd Instruments.

A taxa de estiramento foi 0,25 cm por minuto. A geração das formas de ondas e a aquisição digital foram acompanhadas via um programa Series™ IX da Instron™ e IEEE– 488 instrumentação interfacial, em um computador Deskpro 386/20MHz. O módulo de Young foi calculado através de um programa Series™ IX, usando os dados de tensão e deformação sem refino. As amostras curadas entre duas placas de alumínio cobertas com Kapton foram cortadas usando um molde especial “dogbone”. A

média da espessura foi entre 0,20 - 0,22 mm e o comprimento inicial da ASTM (D638M) perfil “dogbone”, de 10 mm, com uma largura de 2,0 – 2,5 mm, Figura 3.2.

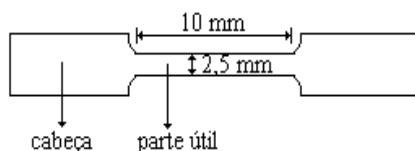


Figura 3.2. Representação de um corpo de prova “dogbone”.

As dimensões de cada amostra foram medidas usando um micrômetro. Pelo menos cinco amostras foram testadas para cada composição. A tensão na tração nessas amostras foram detectadas em cela de carga de baixa força 4,5 N.

III.2.4.6. Análise Termomecânica (TMA)

As medidas dos coeficientes de expansão térmica foram realizadas no analisador termomecânico (Shimadzu -TMA -50), com taxa de aquecimento 10 °C / minuto a partir da temperatura ambiente até 150 °C. As amostras foram moldadas na forma cilíndrica de 8 mm de diâmetro e 10 mm de altura e colocados em suporte de quartzo, conforme mostrado na Figura 3.3.

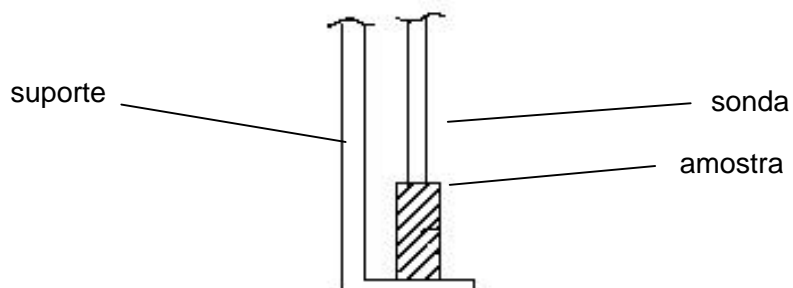


Figura 3.3. Suporte das amostras no TMA.

III.2.4.7. Densidade

A determinação da densidade das amostras foi realizada com auxílio de um picnômetro. A metodologia para a picnometria experimental e o cálculo da densidade é sumarizada em oito etapas:

- 1) identificar um não-solvente com densidade conhecida (ρ_s) para calibrar volume do picnômetro (V_{pic});
- 2) medir a massa do não-solvente (m_s) necessária para preencher o picnômetro;
- 3) calcular $V_{pic} = \frac{m_s}{\rho_s}$ = volume do polímero + volume do não-solvente;
- 4) medir a massa do polímero sólido = m_p ;
- 5) colocar o polímero no picnômetro e completar o volume com o não-solvente;
- 6) medir a massa do polímero e não-solvente necessária para preencher o picnômetro (m_t);

$$m_t = m_{pol} + m'_s$$

- 7) $\frac{m_s}{\rho_s} = \frac{m_{pol}}{\rho_{pol}} + \frac{m'_s}{\rho_s}$, onde ρ_{pol} é a densidade do polímero e deve ser maior que a ρ_s ; e

- 8) rearranjando,

$$\rho_{pol} = \frac{\rho_s}{\left[\frac{1 - (m_t - m_s)}{m_{pol}} \right]}$$

Usando a sétima etapa, a densidade do polímero pode ser facilmente medida, porque ρ_s é conhecida e m_t , m_s , m_{pol} são medidos experimentalmente.

III.2.4.8. Variação dimensional

As medidas de variação dimensional foram realizadas em medidor de coordenadas ZEISS ZMC – 550CAA com uma incerteza de $\pm 2 \mu\text{m}$. As amostras preparadas foram moldadas nas formas cilíndricas de um molde de alumínio previamente fabricado, Figura 3.4. Em seguida, colocadas em uma prensa de pressão à pressão de 1,7 atm, durante 1 hora para eliminação de bolhas e levada ao forno termostatzado a uma temperatura de 40°C durante 12 horas. Para cada sistema foram confeccionados dois exemplares e realizadas duas medições para cada amostra.



Figura 3.4. Vista em perspectiva do molde de alumínio para moldagem das amostras na forma cilíndrica.

As medidas no corpo de prova Figura 3.5, foram efetuadas a 2 mm abaixo da parte superior do cilindro para eliminar o efeito das distorções que ocorrem nas bordas.



Figura 3.5. Visão em perspectivas do corpo de prova cilíndrico.

As dimensões foram realizadas na circunferência do cilindro denotada como:

- a) dimensão I - medida do diâmetro à profundidade de 2 mm a 90^0 do eixo central da circunferência do cilindro;
- b) dimensão II – medida da profundidade de 2 mm em relação à borda do cilindro.

Capítulo IV - Resultados, Discussões e Conclusões

IV.1. Caracterização da resina epóxi (TGDDM)**IV.1.1. Análise Elementar (CHN)**

A análise elementar para resina epóxi - N', N'- tetraglicidil – 4, 4' – diamino difenil metano (TGDDM), fornecida pela Ciba-Geigy e comercializada como Araldite (MY- 720) é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6. Análise Elementar (CHN)

	Experimental	Teórico
Carbono (%)	70.25	71.06
Nitrogênio (%)	6.64	6.63
Hidrogênio (%)	7.34	7.15

Considerando o estado gel (higroscópio), os erros relativos de 1,14% para o carbono, 0,15% para o nitrogênio e 2,65 % para o hidrogênio são aceitáveis, para a proposta da estrutura química da resina epóxi com a fórmula molecular ($C_{25}H_{30}O_4N_2$)¹²⁹.

IV.1.2. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 4.1 mostra o espectro no IV da resina (TGDDM) à temperatura ambiente. Uma banda característica de estiramento de grupo hidroxila OH foi observada entre 3600 a 3200 cm^{-1} , banda referente à deformação axial de CH do anel epóxi foi observado em 3010 cm^{-1} . Também, sinais em 1517 e 1190 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento C=C de anel aromático, e, em 1250 e 906 cm^{-1} deformações axiais simétricas e anti-simétricas do grupo epóxido, respectivamente¹²⁸.

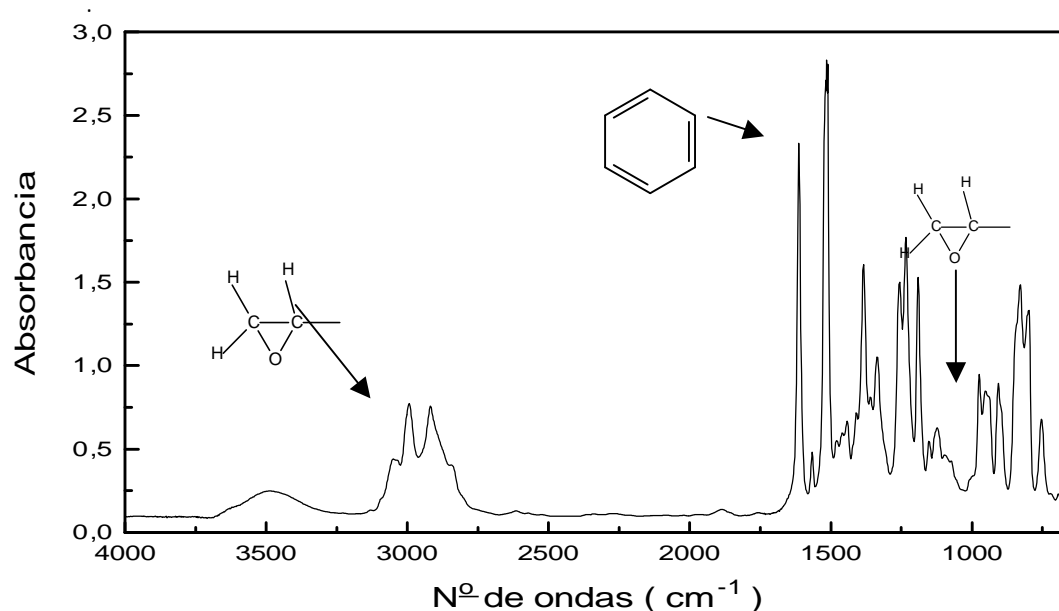
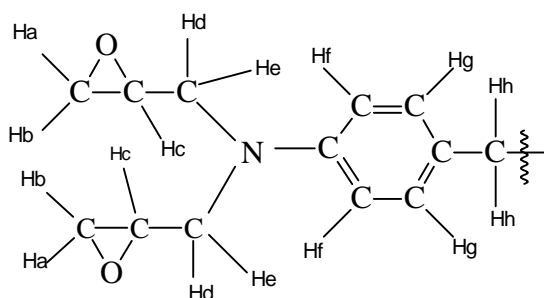


Figura 4.1. Espectro infravermelho da resina comercial (MY-720) à temperatura ambiente.

IV.1.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN – ^1H)

As peculiaridades do grupo epóxi e do anel aromático são mostradas no espectro de RMN - ^1H na Figura 4.3.



As atribuições dos picos dos prótons são identificados¹²⁸ como :

- H_a e H_b são 2 multipletes do grupo epóxi em 2.57 e 2.77 ppm;
- H_c é 1 multiplete do grupo epóxi em 3.40 ppm;

- H_d e H_e são 2 multipletos do grupo glicidil em 3.68 e 3.78 ppm;
- H_f e H_g são 2 dubletes do anel aromático em 6.72 e 7.07 ppm; e
- H_h é 1 singleto do grupo metileno em 3.10 ppm.

A Figura 4.2 mostra uma representação tridimensional da molécula da resina epóxi - N', N'- tetraglicidil - 4, 4' - diamino difenil metano (TGDDM).

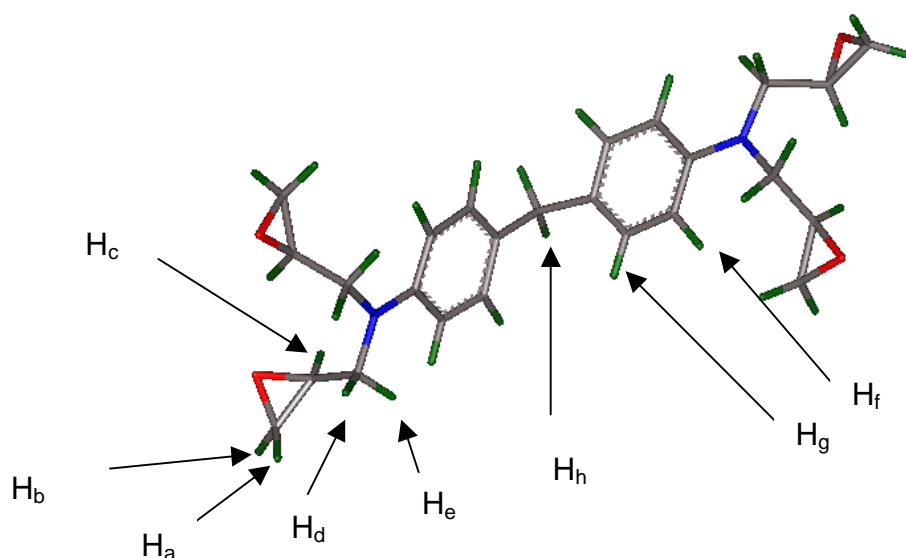


Figura 4.2. Representação tridimensional da estrutura da molécula da resina epóxi (TGDDM).

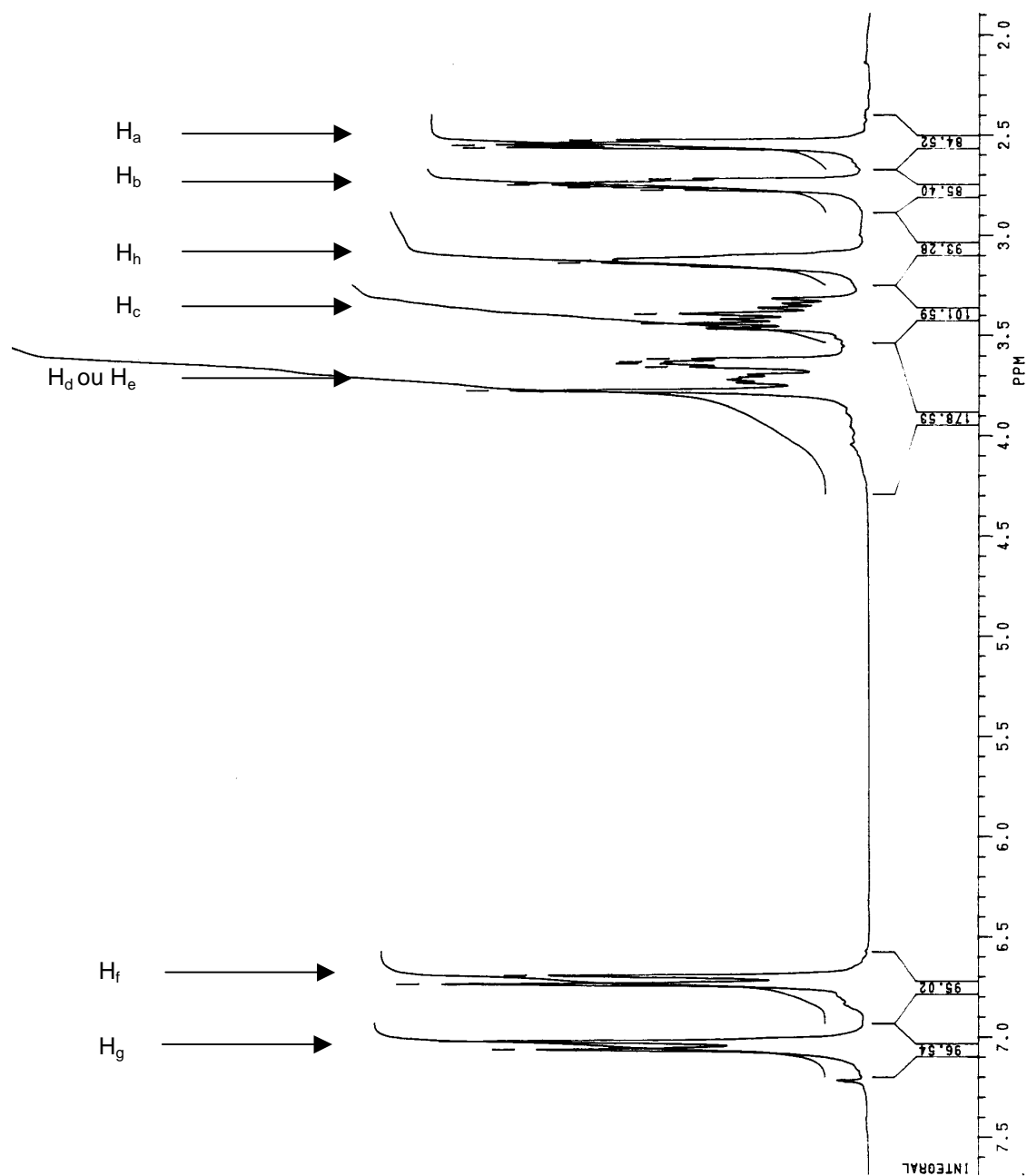


Figura 4.3. Espectro de ressonância magnética nuclear (RMN – ^1H), 250 MHz da resina epóxi comercial (MY-720).

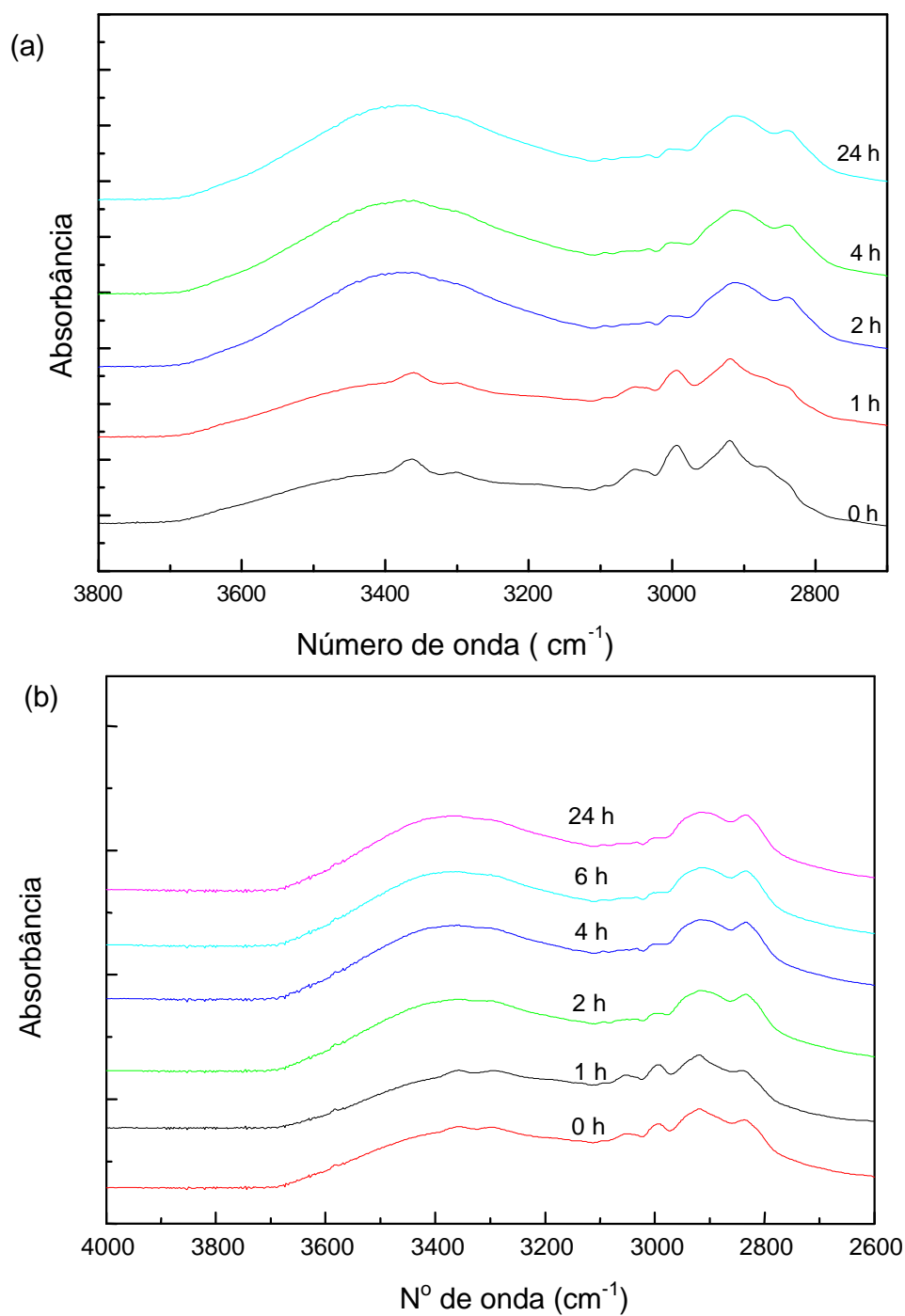
IV.1.4. Conclusão

Os resultados de análise elementar, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN - ^1H) mostram que há uma boa concordância entre teoria e experimento no que concerne a estrutura química da resina epóxi N', N'- tetraglicidil – 4, 4' – diamino difenil metano, TGDDM, (Araldite MY-720) e confirmam a fórmula molecular ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$). A presença de grupos hidroxila identificados por espectroscopia no infravermelho próximo a 3500 cm^{-1} , por outro lado, pode ser justificada pela presença de traços de água no material.

IV.2. Caracterização das redes poliméricas à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA

IV.2.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

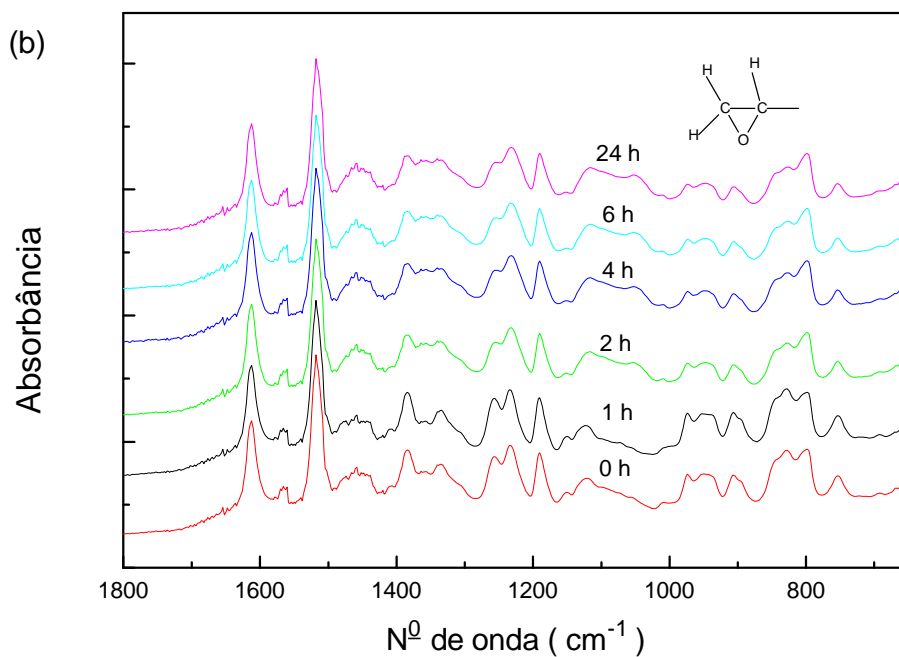
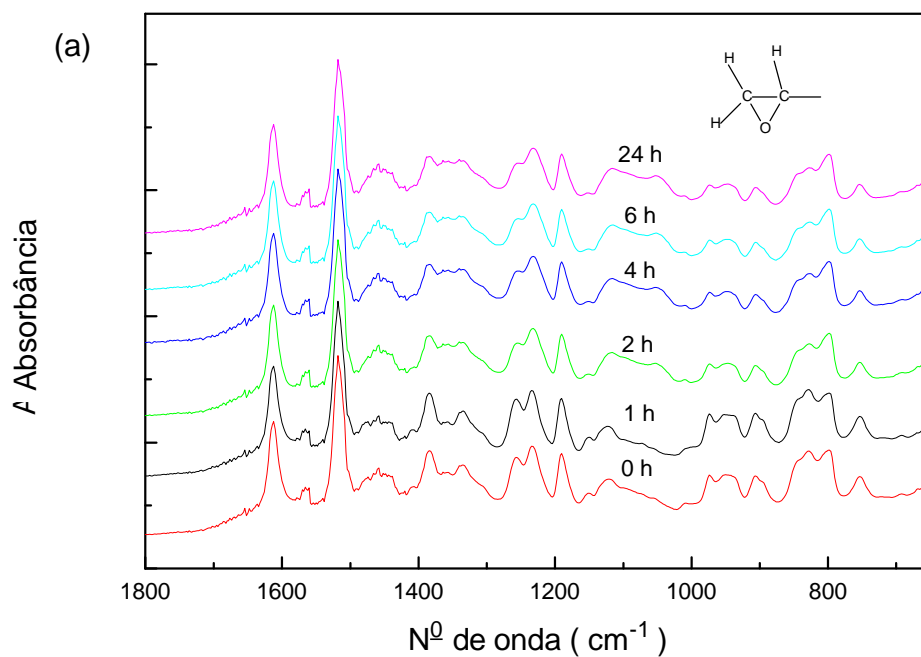
As Figuras 4.4 e 4.5 mostram espectros no IV em diferentes tempos de cura dos sistemas TGDDM / EDA e TGDDM / TETA na região de 3800 a 2700 cm^{-1} . Observa-se nesta região do espectro o aparecimento de grupos hidroxilas, através do aumento da intensidade da banda de absorção na região 3500-3200 cm^{-1} e também o desaparecimento de duas bandas vibracionais de estiramento C – H do anel epóxi, em 3040 cm^{-1} e N – H da amina, em 3300 cm^{-1} , correspondentes à abertura dos anéis epóxi e consumo de amina.



Figuras 4.4 e 4.5. Espectros no infravermelho na região de 3800 a 2600 cm^{-1} da resina epóxi com EDA (a) e TETA (b) à temperatura de 40 °C em função do tempo.

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os espectros IV na região de 1800 a 650 cm^{-1} da resina epóxi curada com EDA e TETA, respectivamente. Observou-se a diminuição da intensidade da banda relativa ao anel epóxi (906 cm^{-1}) e a diminuição das bandas (950 e 750 cm^{-1}), atribuídas ao estiramento anti-simétrico da ligação C–C estendida em razão da contração da ligação C–O do anel epóxi. Nesta região, o aparecimento de uma banda (1072 cm^{-1}) é evidenciado após 2 horas de cura a 40 $^{\circ}\text{C}$. Esta banda é atribuída ao estiramento da ligação C–O de éter.

De fato, os espectros de IV mostram que as reações mais evidentes acontecem entre os grupos epóxi e os grupos amina. O aparecimento de uma banda em 1072 cm^{-1} atribuída a presença do grupo éter, sugere que possam ocorrer reações entre os anéis epóxi e as hidroxilas resultantes da reação ou do meio reacional ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Além disso, a cura das redes poliméricas à base de resina epóxi feitas por agentes de cura similares com funcionalidades diferentes, apresentaram as mesmas bandas características.



Figuras 4.6 e 4.7. Espectros no infravermelho na região de 1800 a 650 cm^{-1} da resina epóxi com EDA (a) e TETA (b) à temperatura de 40 $^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.

IV.1.2. Análise Térmica (DSC e TGA)

Os termogramas da resina epóxi com os agente de cura EDA e TETA, para diferentes tempos de cura a temperatura de 40°C, são mostrados nas Figura 4.8 e 4.9, respectivamente. Os termogramas mostram uma exoterma que diminui de intensidade em tempos maiores de cura. A exoterma desaparece após 4 horas de cura.

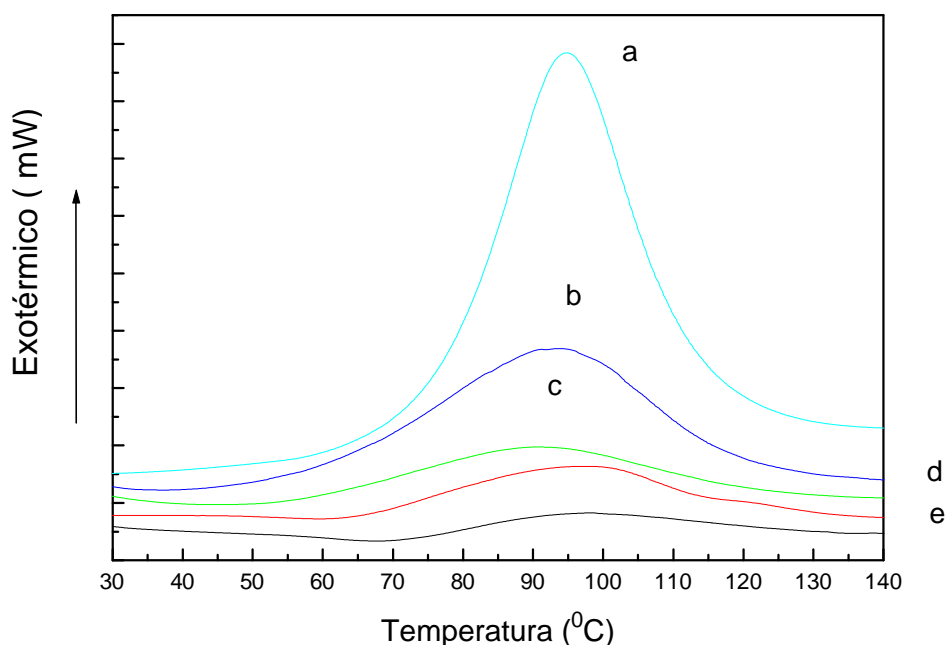


Figura 4.8. Termogramas de DSC da resina epóxi com agente de cura EDA à 40 °C:

a) 0 hora; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 4 horas; e) 12 horas.

Com o aumento do tempo de cura, ocorreu uma diminuição da área do pico, alcançando valores mínimos após, aproximadamente, 4 horas. A diminuição do anel epóxi esta associada à quantidade de anéis epóxi susceptíveis a reação com o agente de cura amina.

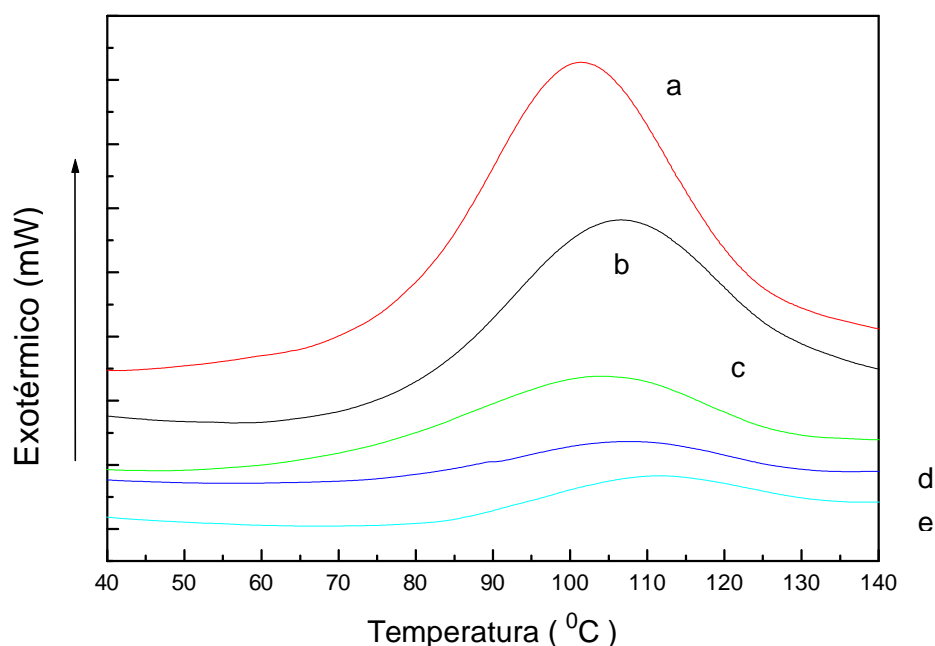


Figura 4.9. Termogramas de DSC da resina epóxi com agente de cura TETA à 40 °C: a) 0 hora; b) 1 hora; c) 2 horas; d) 4 horas; e) 12 horas.

Na Figura 4.10 são mostradas as variações do grau de conversão aparente da reação de cura em função do tempo, obtidas a partir da equação (2.12); página 60, capítulo II. Observou-se a linearidade nas curvas até 1 hora de conversão (~ 57%) e para até 2 horas de conversão (~78%) usando-se EDA e TETA como agentes de cura, respectivamente. O grau de conversão máximo foi alcançado após 4 horas. O valor de conversão máxima mostrou-se menor que 100% em decorrência do impedimento estérico e da restrição de mobilidade dos grupamentos funcionais no meio reacional, ou seja, os anéis epóxi são parcialmente impedidos de serem abertos pelos agentes de cura, durante o processo de cura¹²⁸.

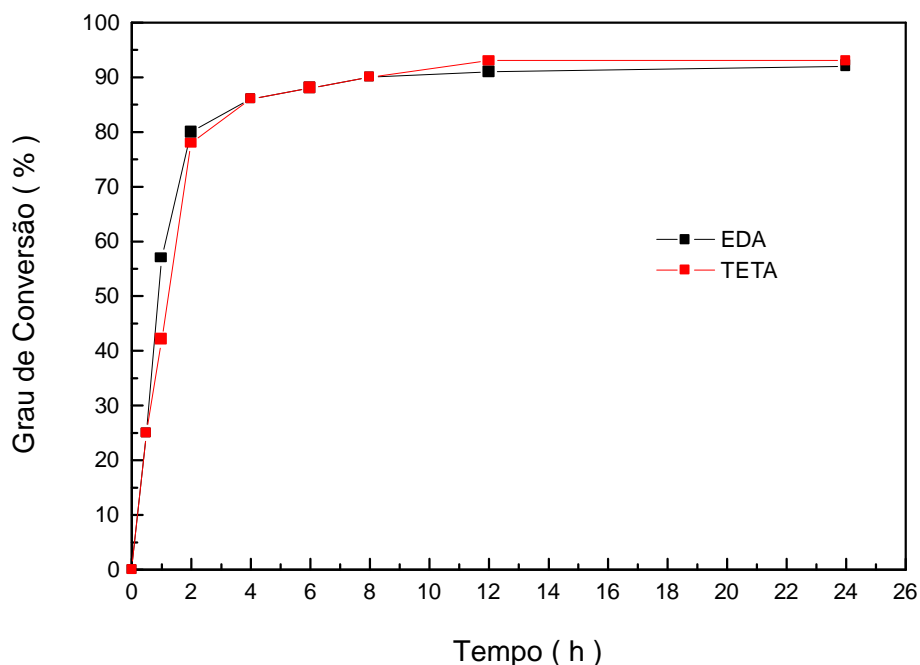


Figura 4.10. Variação do grau de conversão em função do tempo (40 °C).

De um modo geral, a reatividade das aminas alifáticas com a resina epóxi pode ser estimada por meio da medida de temperatura referente ao máximo do pico exotérmico em função do tempo zero de reação. Conforme pode ser observado nas Figuras 4.8.a e 4.9.a, a cura da resina epóxi com agentes EDA e TETA mostrou diferentes velocidades máximas de reação com $Tr_{(max)}$ de 95 e 100 °C, respectivamente. Este efeito deve-se, provavelmente, às diferentes reatividades das duas aminas.

De fato, se compararmos as estruturas, podemos ver que o agente de cura (EDA) possui quatro sítios de reação, permitindo até quatro ligações com anel epóxi da resina. A Figura 4.11 mostra uma provável unidade de reticulação com anéis epóxi de diferentes moléculas de resina. Essas ligações podem também ocorrer, competitivamente, com anéis da mesma molécula. No caso da resina com o agente de cura (TETA), que possui seis sítios de reação, são permitidas até seis ligações com o anel epóxi, Figura 4.12.

Entretanto, o grau de conversão foi similar para as duas aminas, mostrando que, neste caso, esta diferença de reatividade não interfere no grau máximo de conversão.

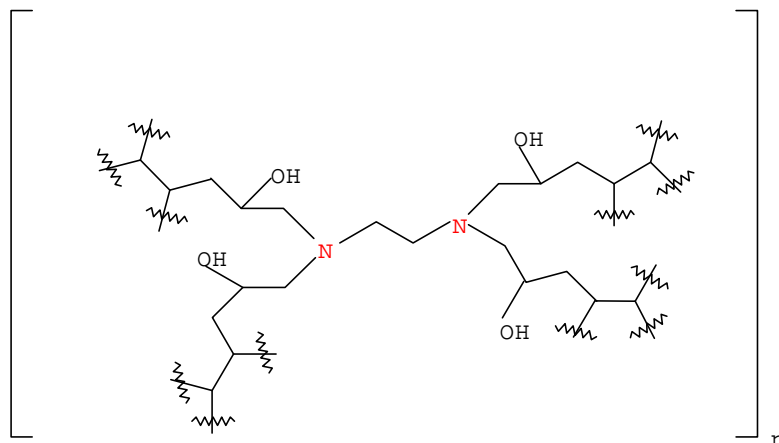


Figura 4.11. Representação hipotética de uma provável unidade de repetição de rede polimérica a partir da (TGDDM) curada com etilenodiamina (EDA).

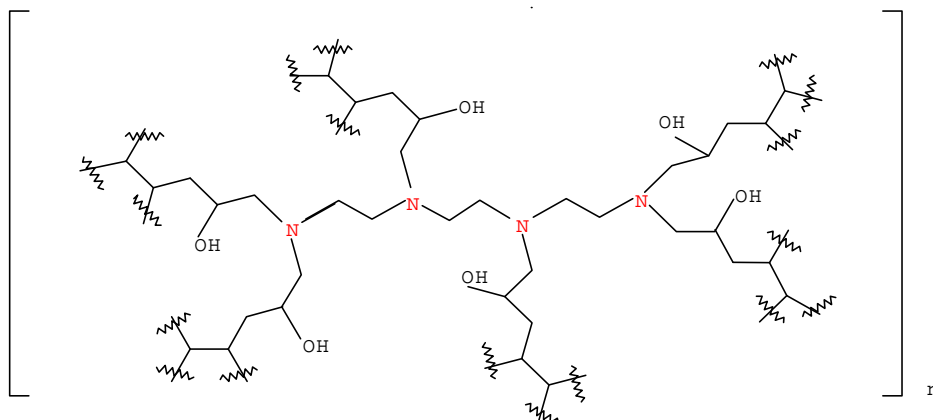


Figura 4.12. Representação hipotética de uma provável unidade de repetição de rede polimérica a partir da (TGDDM) curada com trietilenotetramina (TETA).

A Figura 4.13 mostra as curvas de degradação térmica das redes poliméricas à base de resina epóxi curada com EDA ou TETA. Novamente, comportamentos similares foram observadas para ambas as redes poliméricas, revelando duas etapas de degradação próximas a 100 e 400 °C, respectivamente. A primeira etapa foi atribuída à perda de substâncias voláteis, começando em 51 e 39 °C, e terminando aproximadamente em 160 e 147 °C, respectivamente. A segunda etapa começou em 293 e 299 °C, e terminou em 500 e 525 °C, e foi atribuída à decomposição das redes poliméricas de cada termorígido, respectivamente ¹²⁹.

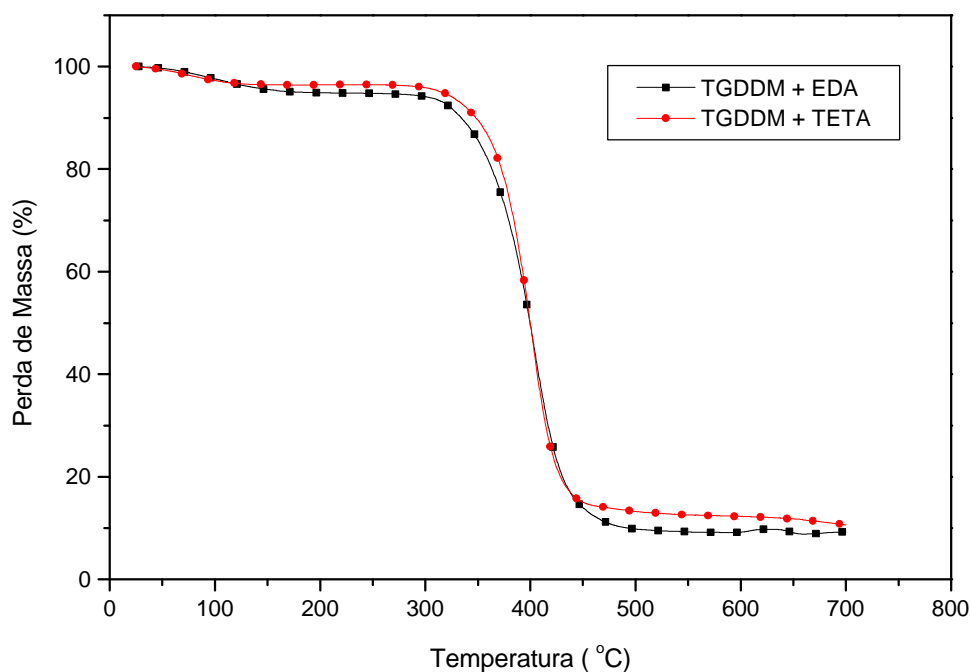


Figura 4.13. Curvas termogravimétricas.a)Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura EDA(■); b)Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura TETA (■).

A Tabela 7 mostra os valores obtidos a partir das curvas de degradação térmica.

Tabela 7. Efeito da reatividade do agente de cura na formação e estabilidade térmica das redes poliméricas quando curada com EDA ou TETA.

DSC (10 ⁰ C / min)		TG (10 ⁰ C / min)							
		1 ^a etapa de degradação				2 ^a etapa de degradação			
Agente de cura	Tr _{max} (C)	T _i (C)	T _{max} (C)	T _f (C)	perda de massa (%)	T _i (C)	T _{max} (C)	T _f (C)	perda de massa (%)
EDA	95	51.6	95.8	160.0	4.33	293.8	403.9	500.1	84.50
TETA	100	39.5	74.4	147.4	3.20	298.6	402.5	525.4	83.25

Tr_{max}, temperatura onde ocorre velocidade máxima de reação;

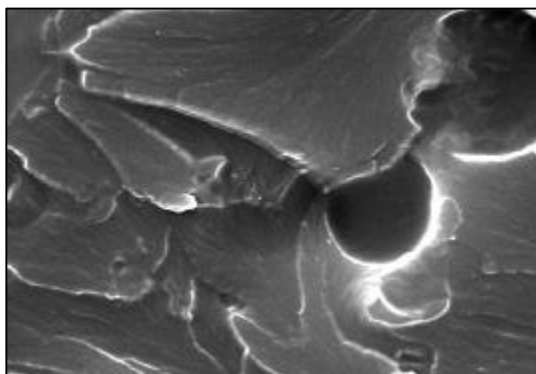
T_i, temperatura inicial de degradação;

T_f, temperatura final de degradação;

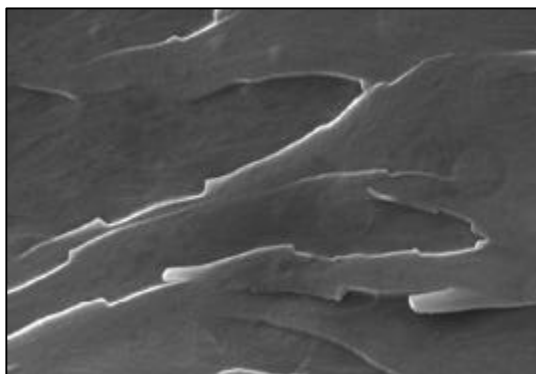
T_{max}, temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima.

IV.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das regiões de fratura da resina epóxi curada com EDA ou TETA mostraram morfologias similares, com características uniformes e homogêneas (Figura 4.14. No caso da cura com EDA (Figura 4.14.a), observou-se a presença de cavidades circulares ocasionadas provavelmente pela incorporação de micro bolhas durante a homogeneização da resina com o agente de cura. O uso de aminas com diferentes funcionalidades não mostrou ser um fator relevante no sentido de alterar a morfologia do material ¹²⁹.



a)



b)

Figura 4.14. Micrografias de MEV (4000X).

- a) Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura EDA;**
b) Redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura TETA.

IV.2.1. Conclusão

A análise dos espectros no infravermelho mostrou que modificações estruturais na resina epóxi, TGDDM, durante o processo de cura na formação das redes poliméricas na presença dos dois agentes (EDA ou TETA) são similares.

O grau de conversão aparente para a resina epóxi com EDA ou TETA para a formação das redes poliméricas foi similar, alcançando valores máximos após 4 horas de cura. Estes valores não alcançaram 100 %, provavelmente devido ao impedimento estérico e à restrição de mobilidade dos grupamentos funcionais no meio reacional. A diferença de reatividade entre EDA e TETA pode ser atribuída à diferença de basicidade das diferentes aminas, mas não afetou o grau de conversão da resina epóxi.

A diferença de funcionalidade entre os agentes de cura EDA e TETA na formação das redes poliméricas, também não afetou a estabilidade térmica nem o comportamento de fase do material após a cura.

IV.3. Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença de poliestireno (PS)

IV.3.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram os espectros no infravermelho na região de 1800 a 700 cm^{-1} , antes e após a formação das pseudo-RPIs na composição de PS / TGDDM de 8 / 92 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %) à temperatura de 40 °C. Observa-se no espectro antes da cura uma banda em 1398 cm^{-1} característica do grupo vinila atribuída ao balanço no plano de $\text{C}=\text{CH}_2$, e a presença de duas bandas em 780 e 700 cm^{-1} atribuídas ao balanço do anel aromático mono substituído.

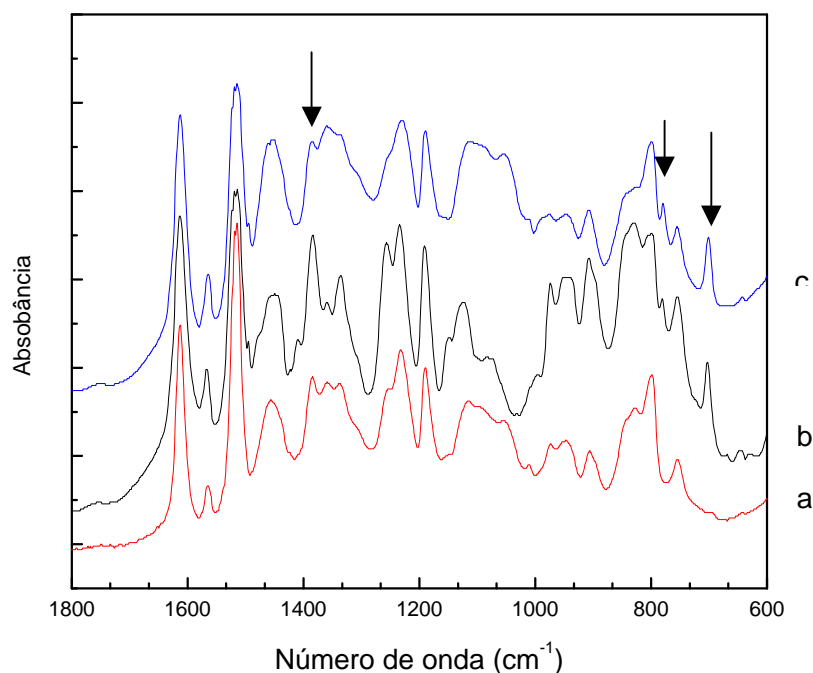


Figura 4.15. Espectro no infravermelho na região de 1800 a 600 cm^{-1} , antes e após a síntese das pseudo-RPIs: Composição de PS / TGDDM: 8 / 92 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %). T=40°C.

- a) Resina epóxi curada com EDA (—);
- b) Resina epóxi com EDA e estireno antes da cura (—);
- c) Resina epóxi com EDA e estireno após a cura (—).

Após a cura observou-se uma diminuição da intensidade da banda em 1398 cm^{-1} , em razão da polimerização do monômero (Figura 4.15.c). A Figura 4.16 apresenta o espectro IV na faixa de números de onda entre 650 e 900 cm^{-1} . Nesta região, duas bandas em 780 e 700 cm^{-1} , características da atribuição do anel aromático mono substituído são observadas. A banda a 700 cm^{-1} sofreu um deslocamento para uma frequência menor ($\sim 2\text{ cm}^{-1}$), possivelmente como consequência da polimerização do estireno, durante o processo de cura. Este pequeno deslocamento da banda pode ser atribuído à restrita mobilidade da ligação C-C do poliestireno no estado sólido.

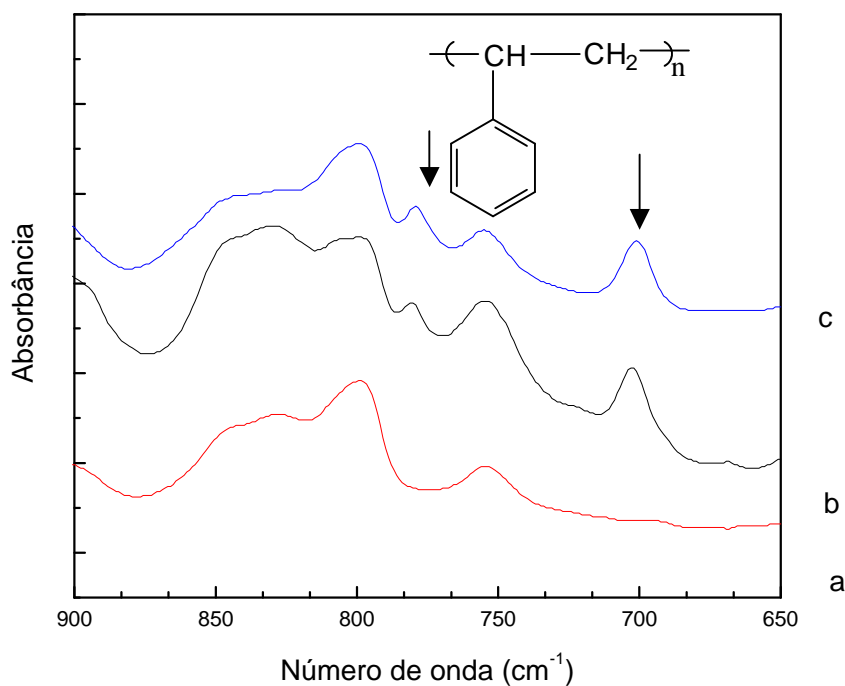


Figura 4.16. Espectro no infravermelho na região de 900 a 650 cm^{-1} , antes e após síntese da pseudo-RPIs: Composição de PS / TGDDM: $8 / 92$ (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %).

- a) Resina epóxi curada com EDA (—);
- b) Resina epóxi com EDA e estireno antes da cura (—);
- c) Resina epóxi com EDA e estireno após a cura (—).

IV.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 4.17 mostra as curvas de degradação térmica das pseudo-RPIs curadas com EDA nas composições de PS / TGDDM de 2 / 98, 6 / 94 e 8 / 92 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %). Comportamento similar foi observado para todos os sistemas inclusive para aqueles sem PS, como mostrado na Figura 2.10. A primeira etapa começando em 88 °C, 94 °C e 99 °C, e terminando em aproximadamente 165 °C, 183 °C e 183 °C, respectivamente foi atribuída à perda de substâncias voláteis. A segunda etapa de degradação foi iniciada em 292 °C, 274 °C e 254 °C completada em 513 °C, 516 °C e 518 °C. Esta segunda perda de massa foi atribuída à decomposição das pseudo-RPIs. A Tabela 8 sumariza os dados obtidos nas curvas termogravimétricas. De fato, observa-se um pequeno decréscimo na estabilidade térmica para a RPI com maior percentagem em massa de PS ¹²⁸.

Tabela 8. Análise termogravimétrica. Pseudo-RPIs curada com EDA nas composições de PS / TGDDM.

Composição PS / TGDDM	1ª etapa de degradação				2ª etapa de degradação			
	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (%)
2 / 98	88.2	132.9	165.1	3.12	291.6	395.5	512.9	82.23
6 / 94	93.9	135.8	183.0	2.52	274.3	394.0	515.6	80.62
8 / 92	98.7	135.7	182.9	2.74	254.4	397.8	517.9	83.20

T_i, temperatura inicial de degradação;

T_f, temperatura final de degradação;

T_{max}, temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima.

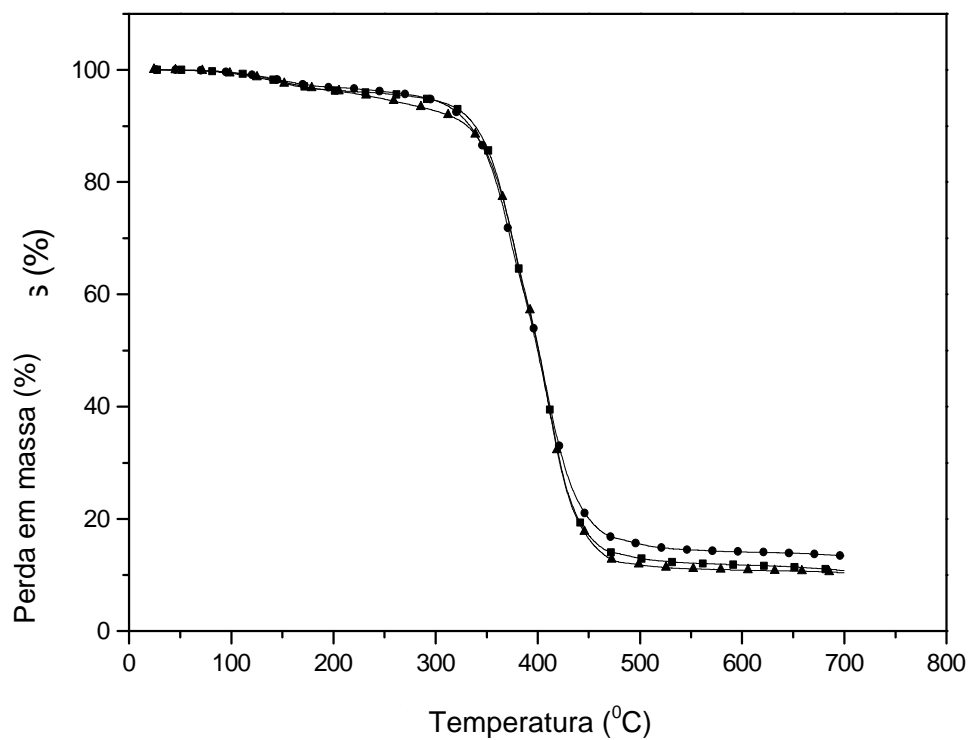


Figura 4.17. Curvas termogravimétricas das pseudo-RPIs à base de resina Epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença de poliestireno (PS). Composição PS / TGDDM: 2 / 98 (■); 6 / 94 (·) e 8 / 92 (▲) (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %).

IV.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das pseudo-RPIs curada com EDA nas composições de PS / TGDDM de 2 / 98, 6 / 94 e 8 / 92 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %) são mostradas na Figura 4.18. A morfologia das superfícies de fratura é similar à das redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura EDA, Figura 4.14.a. As micrografias revelam superfícies que são lisas e delaminadas. Com o aumento da composição de PS, pequenos grânulos tornam-se dispersos na fase contínua da resina epóxi ¹²⁹. Isto pode ser evidência de separação de fases do sistema, o que se torna mais óbvio na máxima composição de PS / TGDDM de 8 / 92, Figura 4.18.c.

As Figuras 4.19.a e 4.19.b mostram as micrografias das pseudo-RPIs nas composições de PS / TGDDM de 10 / 90 e 20 / 80. São observados pequenos aglomerados dispersos na fase contínua. Estes domínios são devido à presença de PS, uma vez que eles não aparecem nas micrografias da Figura 4.14, referentes às redes poliméricas à base de resina epóxi curada com agente de cura EDA ou TETA. Os aglomerados de fase se tornam mais compactos e densos na composição de PS / TGDDM de 30 / 70.

As micrografias das pseudo-RPIs curada com TETA nas composições de PS / TGDDM de 10 / 90 e 20 / 80, revelam uma distribuição uniforme de fase de aglomerados comparado aos das pseudo-RPIs curada com EDA nas mesmas composições de PS / TGDDM, Figuras 4.20.a e 4.20.b. Uma diferença na morfologia para o sistema na composição de 30 / 70 em relação as composições de PS / TGDDM de 10 / 90 e 20 / 80 (massa de estireno em % / massa de resina epóxi em %) é mostrada na Figura 4.19.c. Este parece ser um material pseudo homogêneo devido aos pequenos domínios de fase. Conseqüentemente, uma comparação das Figuras 4.19 e 4.20 sugere que o agente de cura tem uma forte influência na morfologia das RPIs.

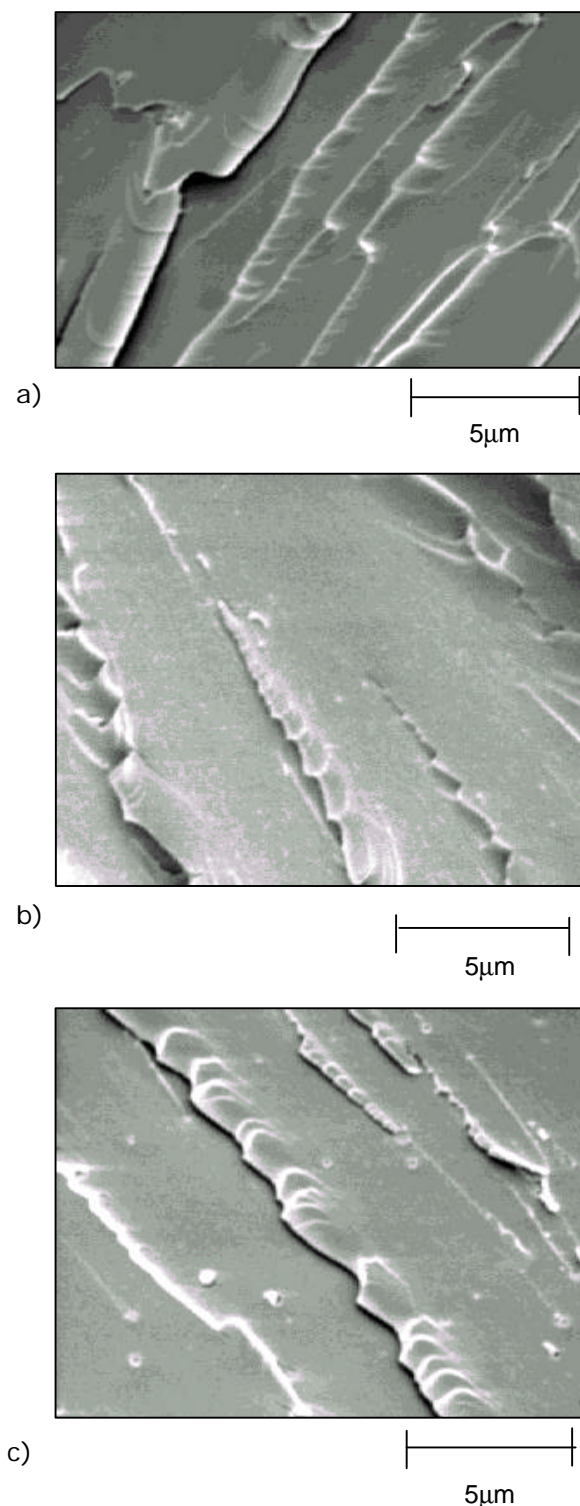


Figura 4.18. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com EDA (X4000). Composições de PS / TGDDM: a) 2 / 98; b) 6 / 94; c) 8 / 92 (massa de estireno em % / massa a resina epóxi em %).

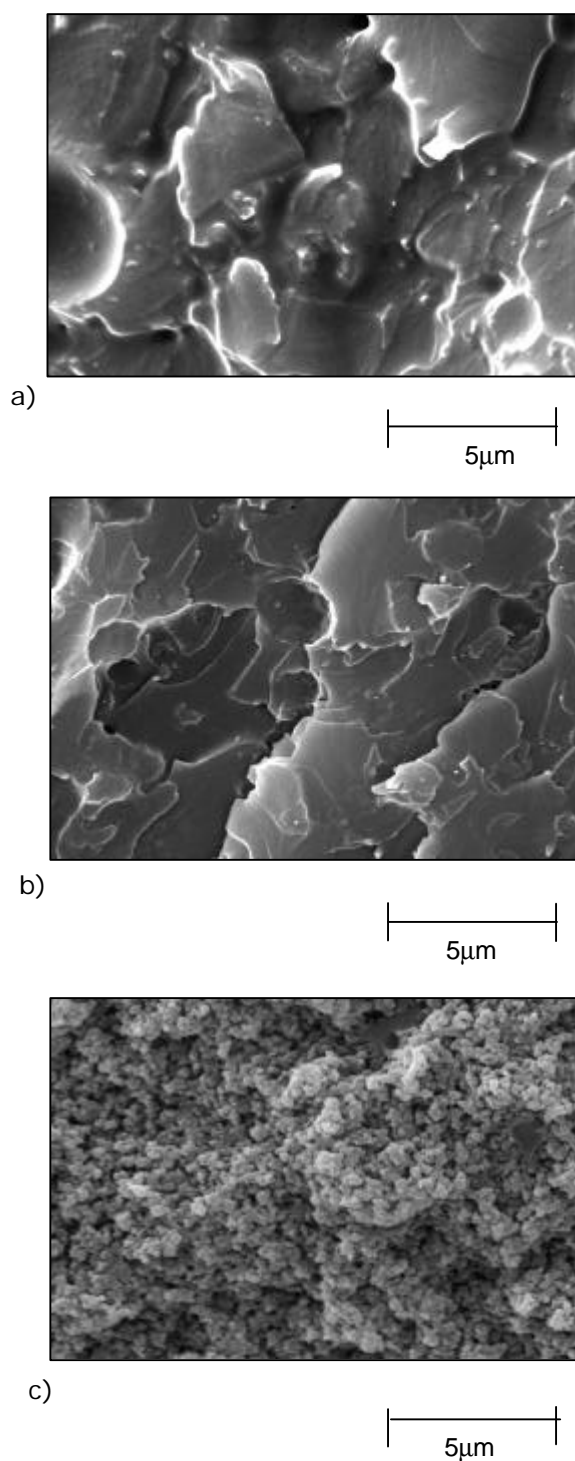


Figura 4.19. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com EDA (X4000). Composições de PS / TGDDM: a) 10 / 90; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de estireno em % / massa da resina epóxi em %).

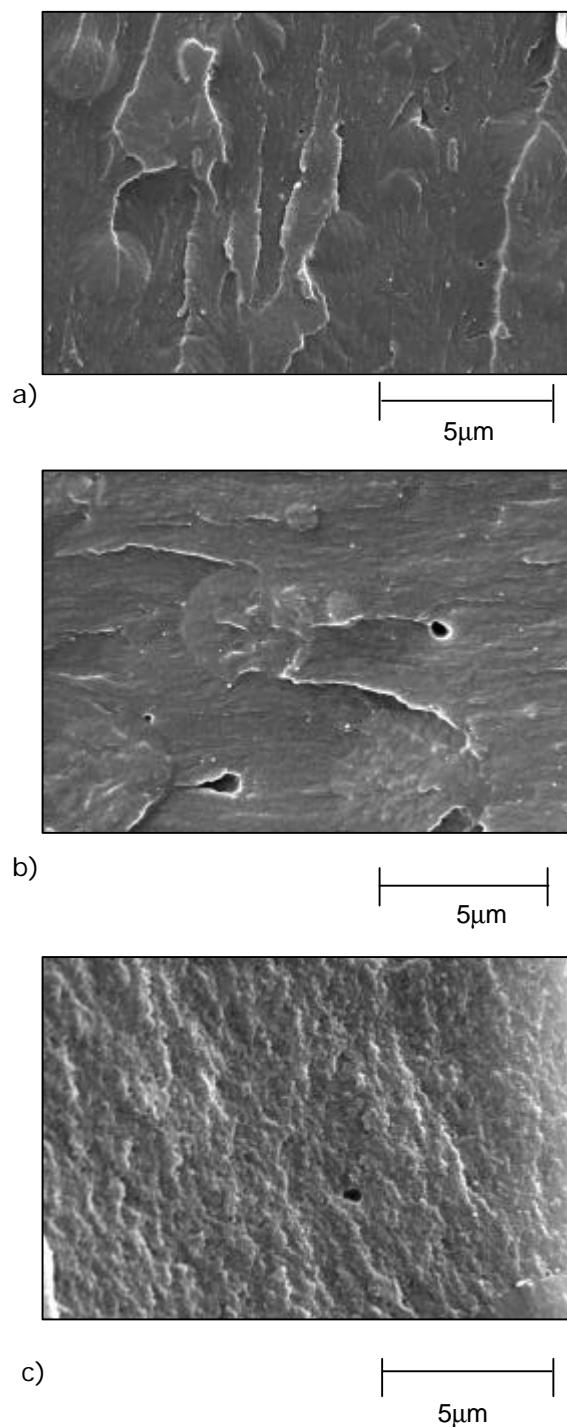


Figura 4.20. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com TETA (X4000). Composições de PS / TGDDM: a) 10 / 90; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de estireno em % / massa a resina epóxi em %).

IV.3.4. Análise mecânica

Num primeiro experimento as propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curadas com EDA foram investigadas para os sistemas nas composições PS / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa do estireno em % / massa da resina epóxi em %), a 40 °C, durante 12 horas. Entretanto, nestas composições os resultados não foram reprodutíveis. Os experimentos foram então refeitos nas composições PS / TGDDM de 2 / 98, 6 / 94 e 8 / 92 a 40 °C. Nestes casos, as pseudo-RPIs exibiram morfologia mais uniforme e as medidas mecânicas foram mais reprodutíveis.

A Figura 4.21. mostra o comportamento mecânico do módulo de Young (≈ 800 MN / m²), Figura 4.21.a, similar medida de tenacidade (15 MN / m²), na Figura 4.21.b e tensão de ruptura (40 MN / m²) Figura 4.21.c. Estes dados mostraram que a presença de PS nestas pseudo-RPIs não tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas para baixas composições de PS / TGDDM.

Apesar dos resultados da análise mecânica mostrarem valores aproximados das propriedades encontrados nas pseudo-RPIs, estas refletem um conjunto de fatores que podem alterar as propriedades mecânicas, tais como, a cinética de formação, a miscibilidade e a reatividade dos componentes.

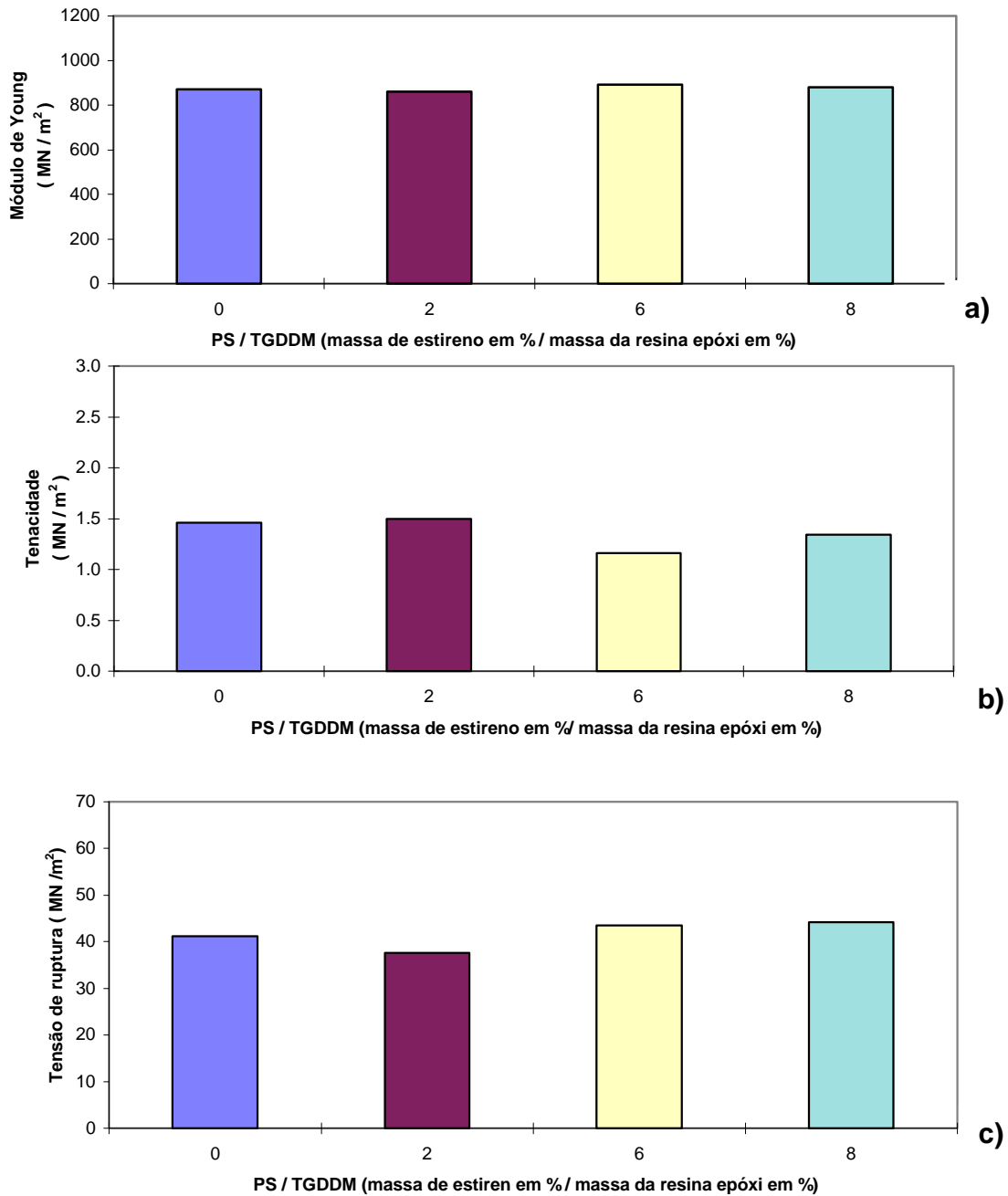


Figura 4.21. Propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA.

a) Módulo de Young versus composição de PS / TGDDM;

b) Tenacidade versus composição de PS / TGDDM;

c) Tensão de ruptura versus composição de PS / TGDDM.

IV.3.5. Conclusão

A síntese das pseudo-RPIs simultâneas à base de resina epóxi (TGDDM) usando diferentes agentes de cura (EDA ou TETA) e PS como um segundo polímero foi evidenciada por espectroscopia no infravermelho através da diminuição da banda em 1398 cm^{-1} característica do grupo vinila do monômero estireno e da presença de duas bandas em 780 e 700 cm^{-1} , atribuídas ao balanço do anel aromático mono substituído.

Ambos, PS e agente de cura (EDA ou TETA), têm forte efeito no comportamento de fases das pseudo-RPIs com o mostrado nas micrografias. As pseudo-RPIs à base de resina epóxi com o agente de cura hexafuncional TETA mostraram uma morfologia de fases mais uniforme, em maiores composições de PS, em comparação àquelas curadas com o agente de cura tetrafuncional EDA, possivelmente devido a maior funcionalidade do primeiro. Em menor composição de PS, por outro lado, esta diferença de funcionalidade entre EDA e TETA não afetou a morfologia das pseudo-RPIs.

A estabilidade térmica das pseudo-RPIs curadas com EDA é aproximadamente a mesma das pseudo-RPIs curada com TETA.

As propriedades mecânicas de todas as pseudo-RPIs produzidas neste trabalho são muito similares.

IV.4. Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença de poli metacrilato de metila (PMMA)

IV.4.1. Espectroscopia do Infravermelho (FTIR)

As Figuras 4.22 e 4.23 mostram os espectros IV na região de 1800 a 700 cm^{-1} , antes e depois da formação das pseudo-RPIs na composição de PMMA / TGDDM de 10 / 90 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). Uma banda característica do grupo vinila atribuída ao balanço no plano de $\text{C}=\text{CH}_2$ é observada em 1398 cm^{-1} . Após a cura observa-se a diminuição da intensidade desta banda ocasionada pelo efeito de polimerização do monômero metacrilato, Figuras 4.22 e 4.23.

Na região de 1100 cm^{-1} observa-se o aparecimento de uma pequena banda atribuída ao estiramento de C-O da ligação éter, e uma diminuição da intensidade da banda em 1250 e 906 cm^{-1} atribuída às deformações axiais simétricas e anti-simétricas do grupo epóxi, em consequência do processo de cura com os agentes EDA ou TETA. A formação da ligação éter foi proposta por Shechter¹⁰⁷, que consideram que as hidroxilas aceleraram a taxa de cura das aminas, via um mecanismo em que os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila protonam parcialmente os átomos de oxigênio do grupo epóxi, deixando o grupo metileno mais susceptível ao ataque por aminas nucleofílicas. A formação desta ligação éter também foi evidenciada por Udagwa *et al.*⁵⁵ estudando a fotopolimerização simultânea de RPI de epóxi-acrílico "*in situ*" por espectroscopia no IV.

O efeito da polimerização do monômero acrilato pôde ser observado pela diminuição da absorbância característica do balanço no plano do grupo vinil do monômero MMA em 1398 cm^{-1} , Figuras 4.22 e 4.23.

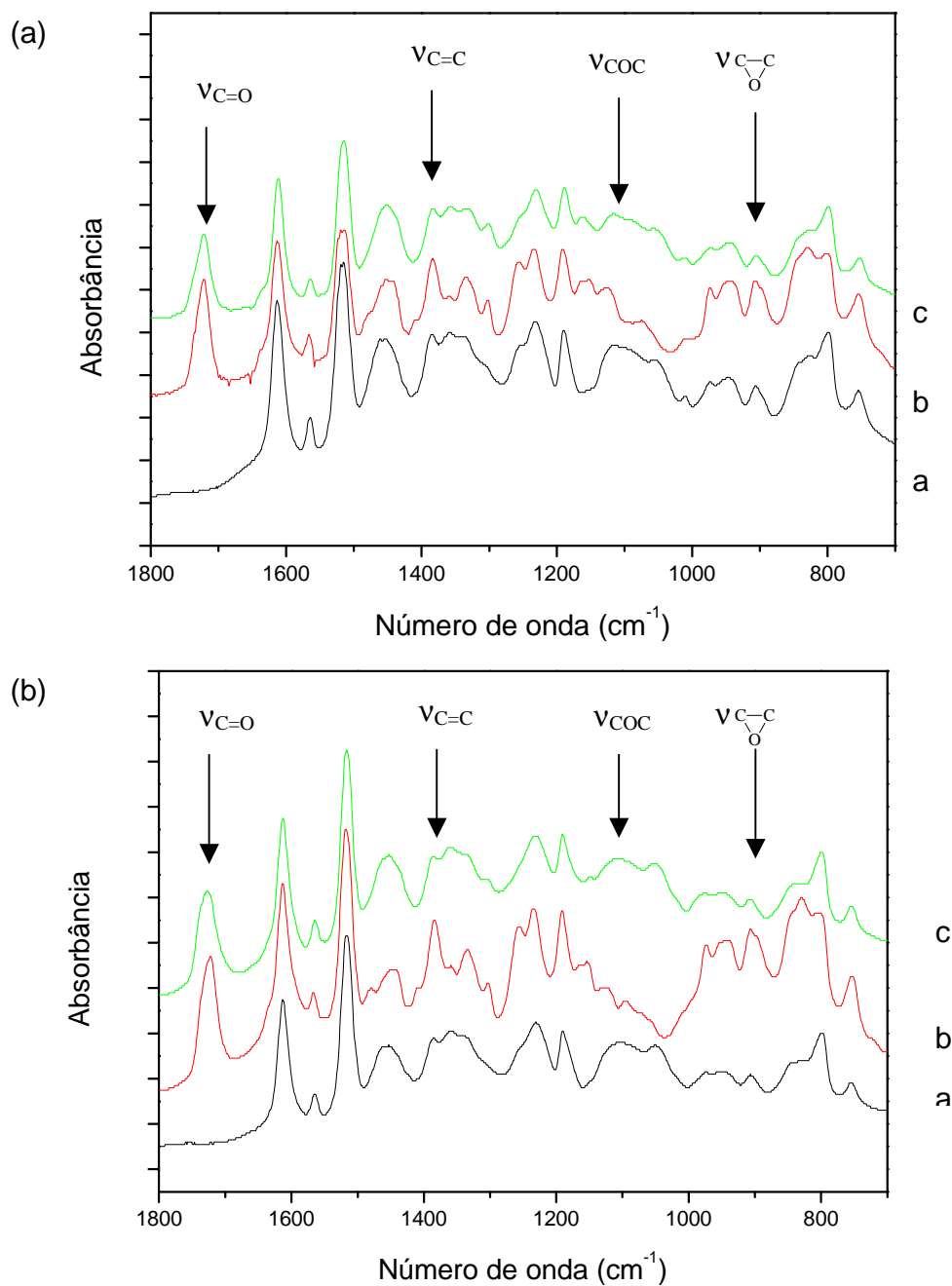


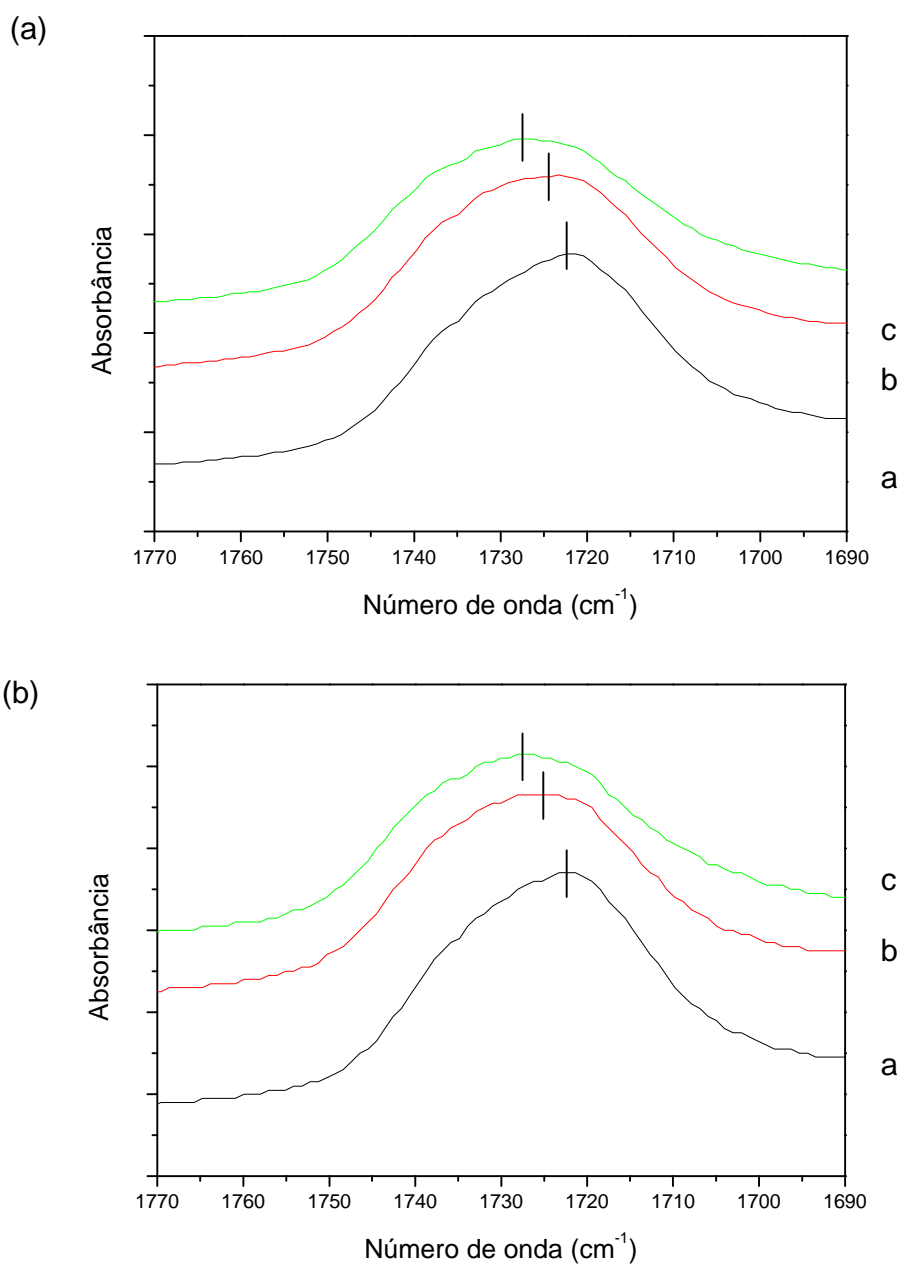
Figura 4.22 e 4.23. Espectros no infravermelho na região de 1800 a 700 cm^{-1} , antes e após a síntese da pseudo-RPIs curada com EDA (a) ou TETA (b): Composição de PMMA / TGDDM: 10 / 90 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi curada com EDA ou TETA (—); b) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila antes da cura (—); c) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila após a cura (—).

As Figuras 4.24 e 4.25 mostram com detalhes a região compreendida entre 1770 e 1690 cm^{-1} do espectro IV. Conforme pode ser observado, a banda relativa à carbonila (1722 cm^{-1}) sofreu um pequeno deslocamento para maiores frequências devido a abertura da dupla ligação C=C, e o conseqüente desaparecimento da ressonância entre C=C de C=O dos grupos vinil do MMA (Figuras 4.24c e 4.25c). Comportamentos similares foram observados independentemente do agente de cura utilizado (EDA ou TETA). Detalhes sobre este deslocamento assim como àquele do pico relativo ao anel epóxi para as pseudo-RPIs na composição PMMA/TGDDM de 10 / 90, são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. Deslocamento do pico da carbonila (C=O) em função do tempo.

Composição (MMA % / resina epóxi)	Agente de Cura	Tempo (min)	Pico de C=O (cm^{-1})	Pico do Epóxi (cm^{-1})
10 / 90	EDA	0	1722.12	906.45
		19	1725.35	906.85
		36	1726.30	906.97
		57	1726.36	907.15
		174	1726.78	907.18
10/ 90	TETA	0	1721.78	905.08
		14	1722.73	906.05
		33	1724.58	906.38
		63	1725.67	906.74
		198	1726.78	906.85

Esses resultados sugerem que a formação das pseudo-RPIs ocorre simultaneamente durante o processo de cura da resina epóxi com seu respectivo agente de cura (EDA ou TETA), ou seja, a polimerização do monômero metacrilato de metila ocorre "*in situ*" e cada componente reage independentemente, ou seja, com diferentes mecanismos de reação, e sem interferência na formação dos domínios de fase.



Figuras 4.24 e 4.25. Espectros de infravermelho na região de 1770 a 1690 cm^{-1} , antes, durante e após a síntese das pseudo-RPIs: Composição de PMMA / TGDDM: 10 / 90 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi com EDA (a) ou TETA (b) e metacrilato de metila antes da cura (—); b) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila durante a cura (—); c) Resina epóxi com EDA ou TETA e metacrilato de metila após a cura (—).

IV.4.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 4.26 e 4.27 mostram as curvas de degradação térmica das pseudo-RPIs curadas com EDA e TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa do metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %), respectivamente. Em ambos os casos foram observadas duas etapas de degradação. As pseudo-RPIs curadas com EDA mostraram uma primeira etapa de degradação entre 40-44^oC e 91-128^oC, e uma segunda entre 273-294^oC e 539-559^oC, atribuídas respectivamente à degradação de substâncias voláteis e à decomposição das pseudo-RPIs. As pseudo-RPIs curadas com TETA mostraram estabilidade similar. A estabilidade térmica de ambas pseudo-RPIs foi comparável àquelas das redes poliméricas curadas com EDA ou TETA sem PMMA. Estes dados estão resumidos na Tabela 10.

Capítulo IV – Resultados, Discussões e Conclusões 114

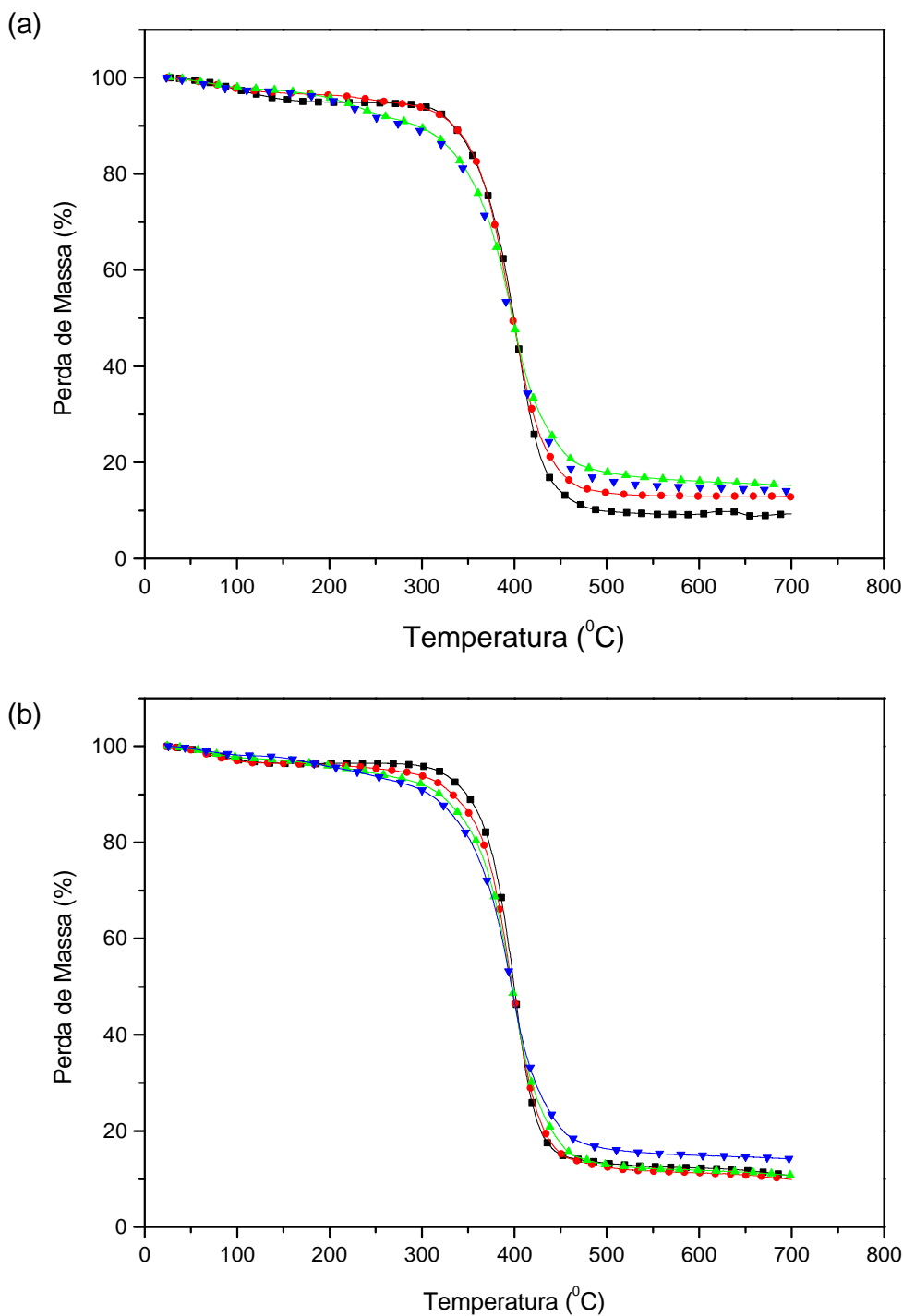
Tabela 10. Análise termogravimétrica (TGA). Pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM.

Agente de cura	Composição PMMA/ TDDM	1ª etapa de degradação				2ª etapa de degradação			
		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	1ª perda de massa (%)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	2ª perda de massa (%)
EDA	0/100	50.6	95.8	160.0	4.3	294.0	403.9	500.1	84.5
	10/90	44.3	74.4	128.2	2.5	294.0	395.1	538.6	82.7
	20/80	44.3	67.3	105.0	1.7	281.0	224.3	547.4	74.1
	30/70	40.0	60.4	91.1	1.8	272.6	231.2	558.6	75.6
TETA	0/100	39.5	74.4	147.4	3.2	298.6	402.5	525.4	83.2
	10/90	38.6	57.2	91.5	2.4	281.5	396.2	540.5	82.92
	20/80	40.0	62.9	98.6	1.9	280.0	396.2	268.5	81.0
	30/70	40.0	55.9	90.1	1.6	256.9	393.7	250.0	75.04

T_i, temperatura inicial de degradação;

T_f, temperatura final de degradação;

T_{max}, temperatura na velocidade máxima de degradação.



Figuras 4.26 e 4.27. Curvas termogravimétricas das pseudo-RPIs à base de resina Epóxi (TGDDM) curada com EDA (a) ou TETA (b) e Poli metacrilato de metila (PMMA). TGDDM curada com EDA ou TETA (■) Composição PMMA / TGDDM: 10 / 90 (·); 20 / 80 (▼) e 8 / 92 (▲) (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.4.3. Análise Termomecânica (TMA)

O comportamento do coeficiente de expansão térmica das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa de resina epóxi em %) é mostrado na Figura 4.28. Os coeficientes de expansão térmica para as pseudo-RPIs curadas com EDA e TETA tiveram um pequeno aumento com as composições de PMMA, o que, provavelmente deve-se ao fato de o polímero linear poder se expandir mais que a rede polimérica. Entretanto, estes coeficientes de expansão térmica mostraram-se aproximadamente 10 % menores para as pseudo-RPIs curada com TETA⁹⁹, do que àquelas curadas com EDA.

Como esperado, estes resultados sugerem que há uma maior expansão térmica com uma menor densidade de ligações cruzadas, como no caso da cura com o agente de cura hexafuncional (TETA).

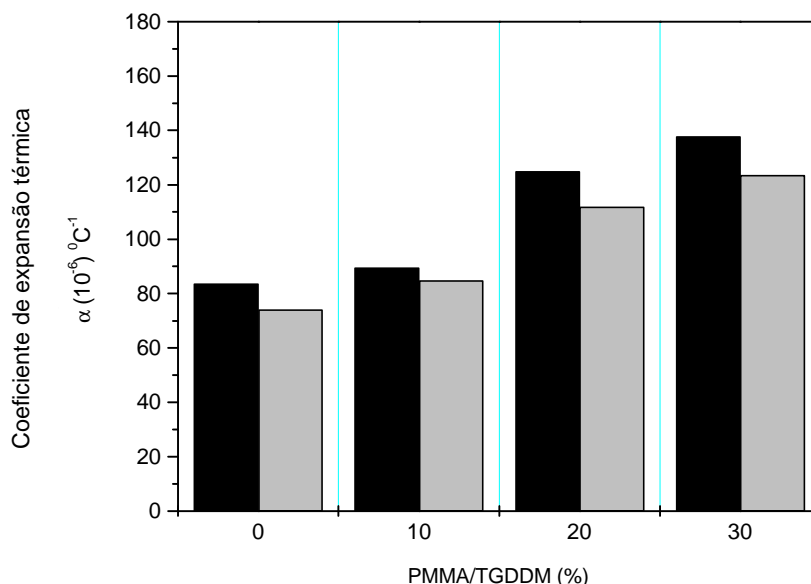


Figura 4.28. Coeficientes de expansão térmica das pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA e Poli metacrilato de metila (PMMA). TGDDM curada com EDA (■) e TETA (□) composição PMMA / TGDDM: 0 / 100; 10 / 90; 20 / 80 e 30 / 70. (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa de resina epóxi em %) são mostradas nas Figuras 4.29 e 4.30.

As Figuras 4.29.a,b,c mostram uma morfologia com características uniforme e homogênea, similares as das pseudo-RPIs nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). Esta similiaridade pode ser atribuída à miscibilidade do PMMA na fase contínua, quando comparada a rede polimérica somente curada com EDA, Figura 4.14.a. A presença de cavidades é atribuída à incorporação de microbolhas durante o processo de homogeneização da composição PMMA / TGDDM e posterior adição do agente de cura EDA.

As Figuras 4.30.a,b,c também mostram a influência do agente de cura TETA na morfologia durante a formação das pseudo-RPIs. A presença de uma fase contínua homogênea é atribuída à compatibilidade entre a rede polimérica com o polímero linear PMMA e a cinética de polimerização. A descrição da cinética de formação de pseudo-RPIs simultânea é complexa por levar à formação de aminas secundárias, ou seja, produtos intermediários que competem com as hidroxilas formadas na abertura e catalisam a abertura dos anéis epóxi ^{108,130}. A ausência de microbolhas pode ser também atribuída ao processo de homogeneização da composição PMMA / TGDDM e posterior adição do agente de cura TETA.

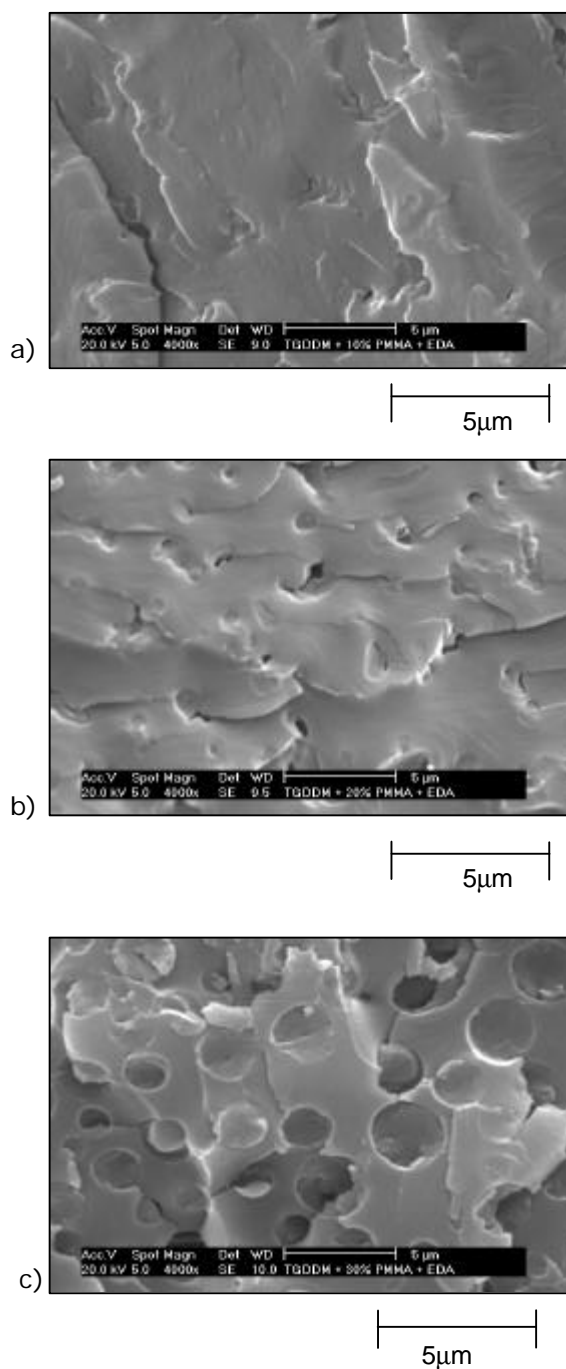


Figura 4.29. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curadas com EDA (X4000). Composições de PMMA / TGDDM: a) 10 / 90); b) 20 / 80; c) 30/ 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa a resina epóxi em %).

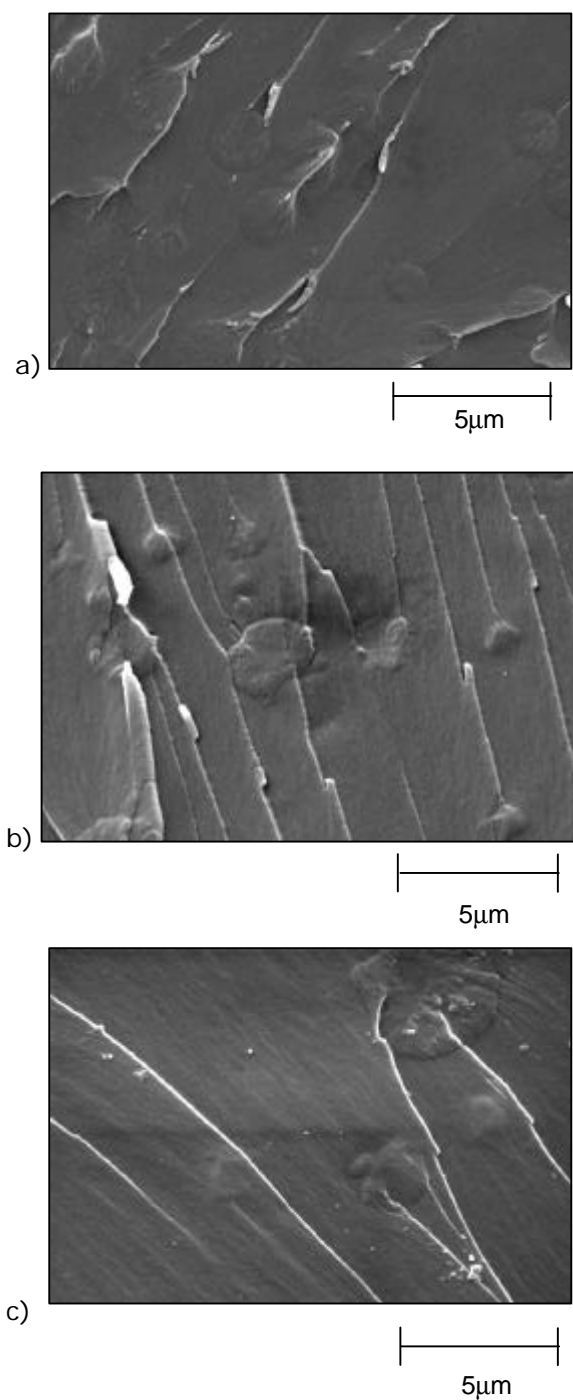


Figura 4.30. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curadas com TETA (X4000). Composições de PMMA / TGDDM: a) 10 / 90); b) 20 / 80; c) 30/ 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.4.5. Análise mecânica

A Figura 4.31. mostra as propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). Observou-se para ambas pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA um comportamento sinérgico na composição de 10% do polímero linear PMMA. Uma melhora do módulo de Young ($\cong 1100 \text{ MN} / \text{m}^2$), na Figura 4.31.a, da tenacidade ($\cong 3.5 \text{ MN} / \text{m}^2$), na Figura 4.31.b, e da tensão de ruptura ($\cong 70 \text{ MN} / \text{m}^2$), na Figura 4.31.c.

A melhora nas propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composição de 10 % de PMMA foi atribuída ao entrelaçamento do polímero linear na rede polimérica, ocasionando uma distribuição homogênea na fase contínua da rede polimérica.

As propriedades mecânicas da pseudo-RPI curada com TETA apresentaram menores valores de módulo de Young, tenacidade e tensão de ruptura do que àquelas curadas com EDA. Isto se deve ao fato das pseudo-RPIs curadas com o agente de cura hexafuncional TETA ter maior densidade de ligações cruzadas, o que torna o material rígido “quebradiço”.

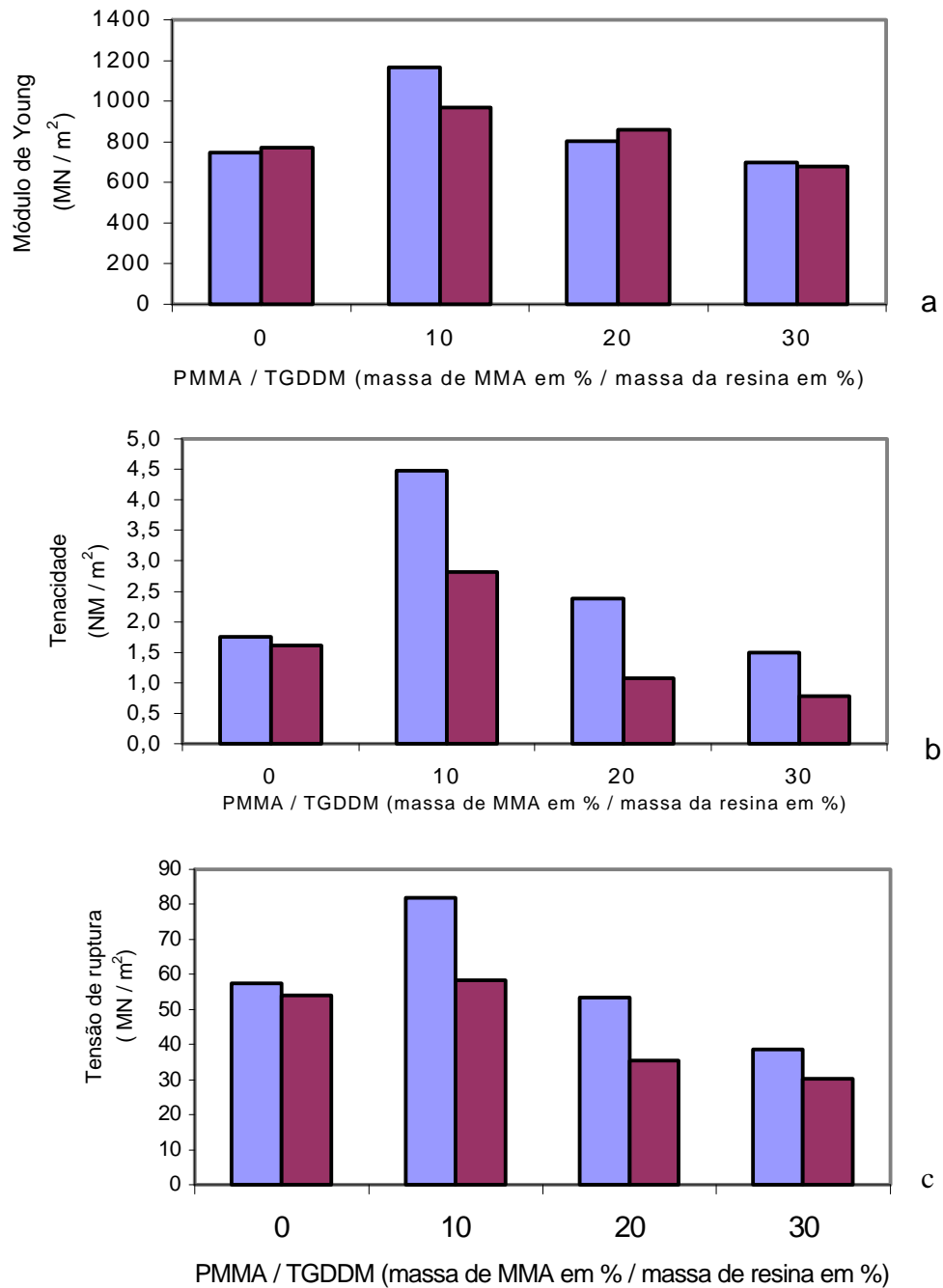


Figura 4.31. Propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA (■) ou TETA (■).

a) Módulo de Young versus composição de PMMA / TGDDM;

b) Tenacidade versus composição de PMMA / TGDDM;

c) Tensão de ruptura versus composição de PMMA / TGDDM.

IV.4.6. Densidade

A Figura 4.32 mostra variação da densidade para as pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %). Para ambos os sistemas observou-se uma leve tendência de diminuição com o aumento da quantidade relativa de PMMA. Considerando o comportamento vítreo poli metacrilato de metila, PMMA ($T_g = 100^\circ\text{C}$)¹³¹, acredita-se que ocorra um aumento do volume livre nas pseudo RPIs com o aumento das composições do PMMA devido às restrições de mobilidade das cadeia do PMMA, diminuindo, assim, a densidade dos materiais com aumento deste nas composições.

De fato, esta diminuição de densidade nas composições das pseudo-RPIs acima de 10% de PMMA pode ter contribuído para a diminuição do módulo de Young do material, Figura 4.31.

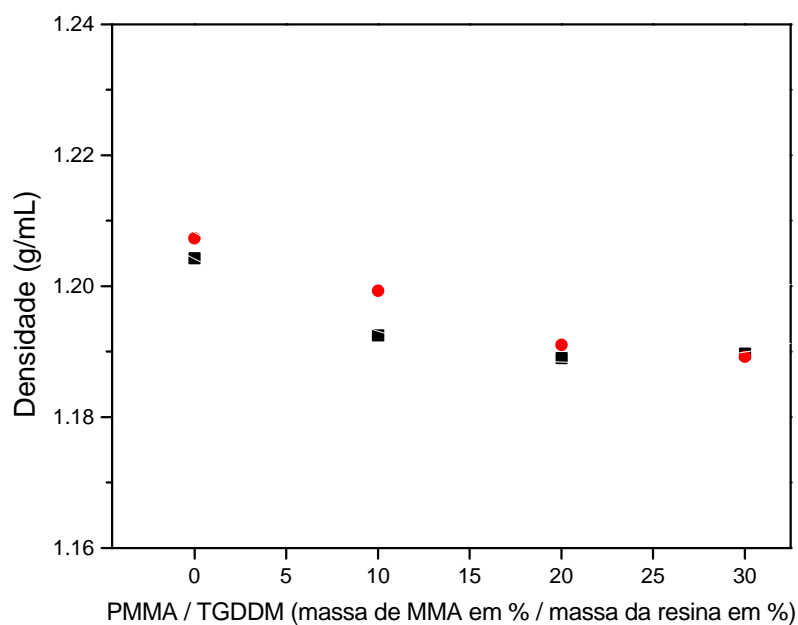


Figura 4.32. Densidade das pseudo-RPIs curada com EDA (●) ou TETA (■) nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.4.7. Variação dimensional

O comportamento dimensional em percentagem das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %), é mostrado na Figura 4.33. Observou-se uma contração entre 0,14 a 0,70 %, dependendo da quantidade relativa de PMMA. Nenhuma variação significativa na contração nas pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composição de 10 % PMMA foi observada em comparação às redes poliméricas curadas com EDA ou TETA, Figura 4.33. Entretanto, com 30% de PMMA as contrações das pseudo-RPIs foram significativamente elevadas. Isto pode ser explicado pela contração na polimerização do PMMA, o qual tem forte efeito na contração do material ¹³¹.

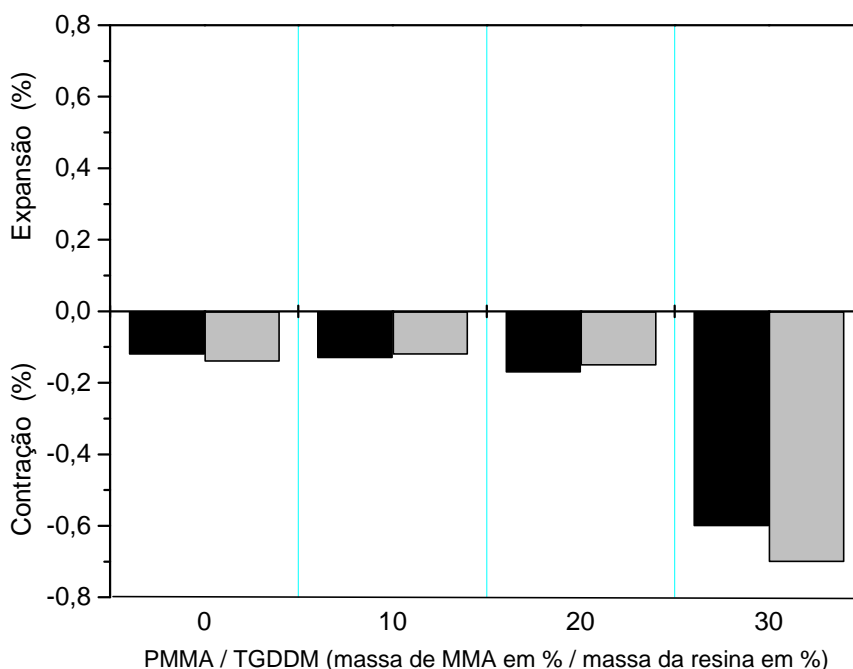


Figura 4.33. Variação dimensional das pseudo-RPIs curada com EDA (■) ou TETA (■) nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.4.8. Conclusão

A evidência da formação das pseudo-RPIs nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %), foi comprovada por espectroscopia no infravermelho (FTIR).

As pseudo-RPIs simultâneas curadas com EDA ou TETA apresentaram uma morfologia homogênea e uniforme em todas as composições de PMMA.

O comportamento sinérgico observado nas propriedades mecânicas das pseudo-RPIs, na composição de 10 % de PMMA, foi atribuído à uma distribuição de fases mais uniforme do PMMA na resina epóxi em comparação as pseudo-RPIs nas composições de 20 e 30 % de PMMA. Esta distribuição de fase não foi evidenciada na morfologia (MEV), mas reflete-se na alta densidade e no maior coeficiente de expansão térmica apresentados pelas pseudo-RPIs.

As contrações das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA até 20% de PMMA são semelhantes às das respectivas redes poliméricas curadas com EDA ou TETA sem PMMA. O aumento da contração na composição de 30% PMMA foi atribuído à contração durante a polimerização do próprio polímero linear PMMA.

IV.5. Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA em presença de poli acrilato de terc-butila (PtBA)

IV.5.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram os espectros no IV na região de 1800 a 700 cm^{-1} , para as pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). A presença de uma banda característica em 1398 cm^{-1} é atribuída ao balanço no plano de $\text{C}=\text{CH}_2$ de monômeros acrilatos. Em ambos os espectros observa-se que nem antes nem após a cura das pseudo-RPIs existe alteração significativa na intensidade desta banda. De fato, acredita-se que a polimerização do poli acrilato de t-butila tenha ocorrido durante a homogeneização com o monômero com a resina, quando observou-se uma mudança de cor e liberação de calor no processo de homogeneização do sistema.

Na região de 1100 cm^{-1} não se observa significativamente o aparecimento da ligação éter atribuída ao estiramento de ligação C-O, como evidenciado na formação de pseudo-RPIs nas composição de PMMA / TGDDM, e nem a diminuição da intensidade da banda em 1250 e 906 cm^{-1} atribuída às deformações axiais simétricas e anti-simétricas do grupo epóxi, devido ao efeito de polimerização da resina epóxi com o agente de cura EDA ou TETA. Este fato pode ser atribuído as condições experimentais de obtenção dos espectros no IV.

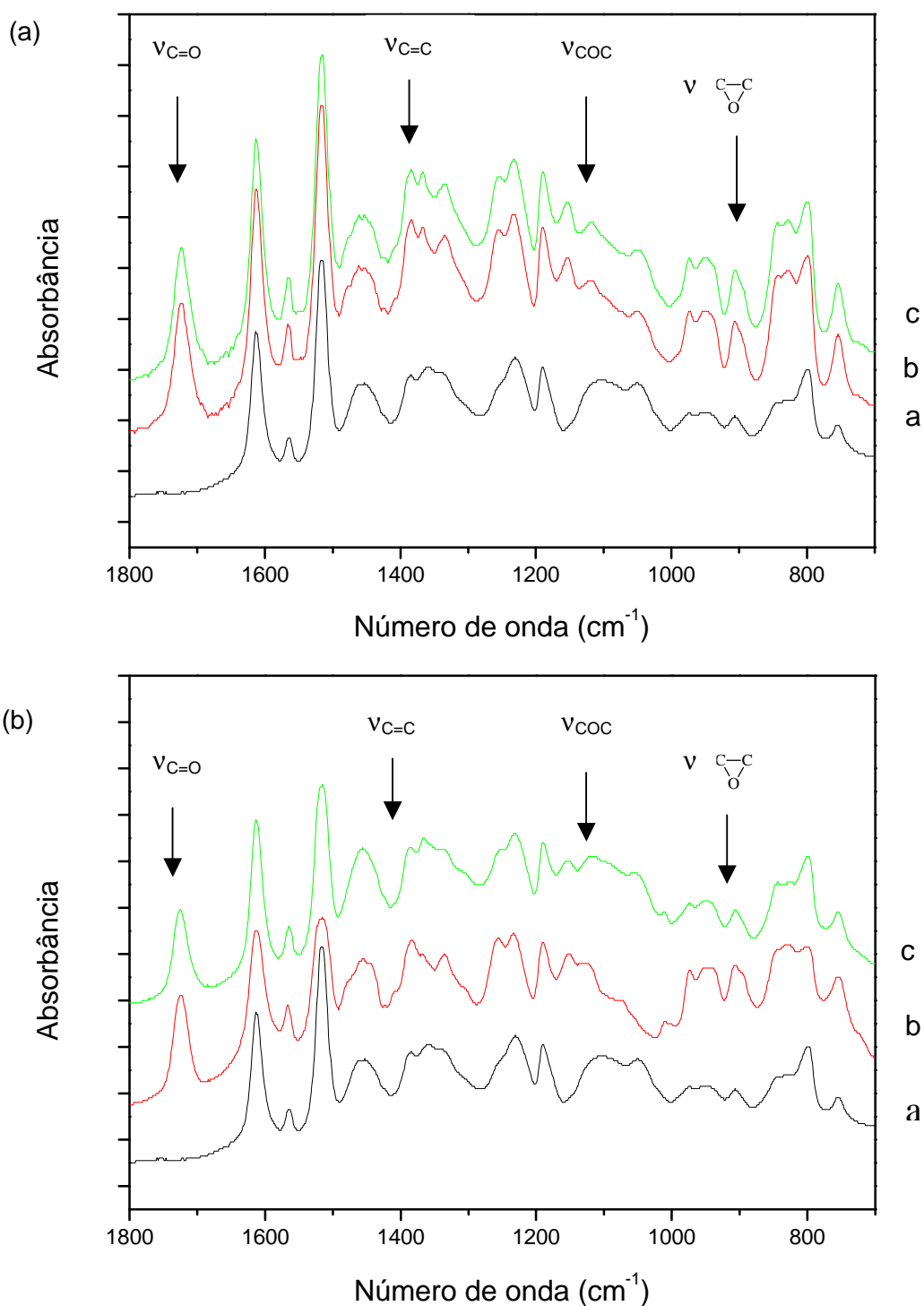


Figura 4.34 e 4.35. Espectros no infravermelho na região de 1800 a 700 cm⁻¹, antes e após a síntese das pseudo-RPIs curada com EDA (a) ou TETA (b): Composição de PtBA / TGDDM: 10 / 90 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi curada com EDA ou TETA (—); b) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila antes da cura (—); c) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila após a cura (—).

As Figuras 4.36 e 4.37 mostram os espectros no IV na região 1770 a 1690 cm^{-1} para as pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA, respectivamente na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90. Novamente, observa-se que a polimerização do monômero acrilato de t-butila não altera o deslocamento da carbonila, Tabela 11. Este fato corrobora a explicação de que a polimerização do monômero acrilato tenha ocorrido durante o processo de homogeneização com a resina epóxi.

Tabela 11. Deslocamento do pico da carbonila (C=O) em função do tempo.

Composição (t-BA %/resina epóxi %)	Agente de cura	Tempo (min)	Pico de C=O (cm^{-1})	Pico do Epóxi (cm^{-1})
10 / 90	EDA	0	1719.90	906.22
		26	1723.19	906.24
		51	1723.49	906.40
		144	1723.92	906.69
		260	1724.44	906.72
10 / 90	TETA	0	1724.47	906.30
		50	1725.12	906.30
		112	1725.25	906.43
		202	1725.45	906.55
		308	1725.64	906.77

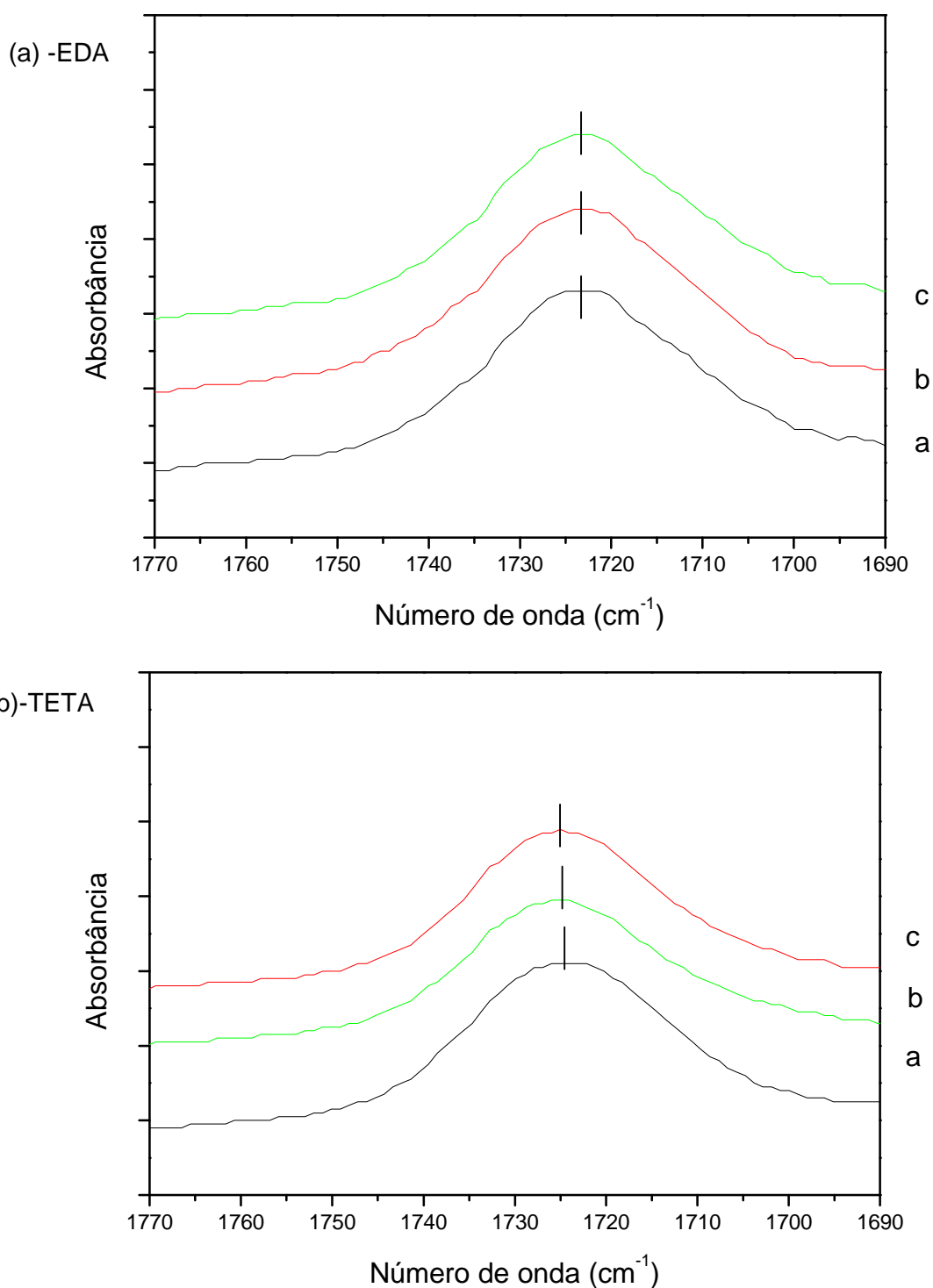


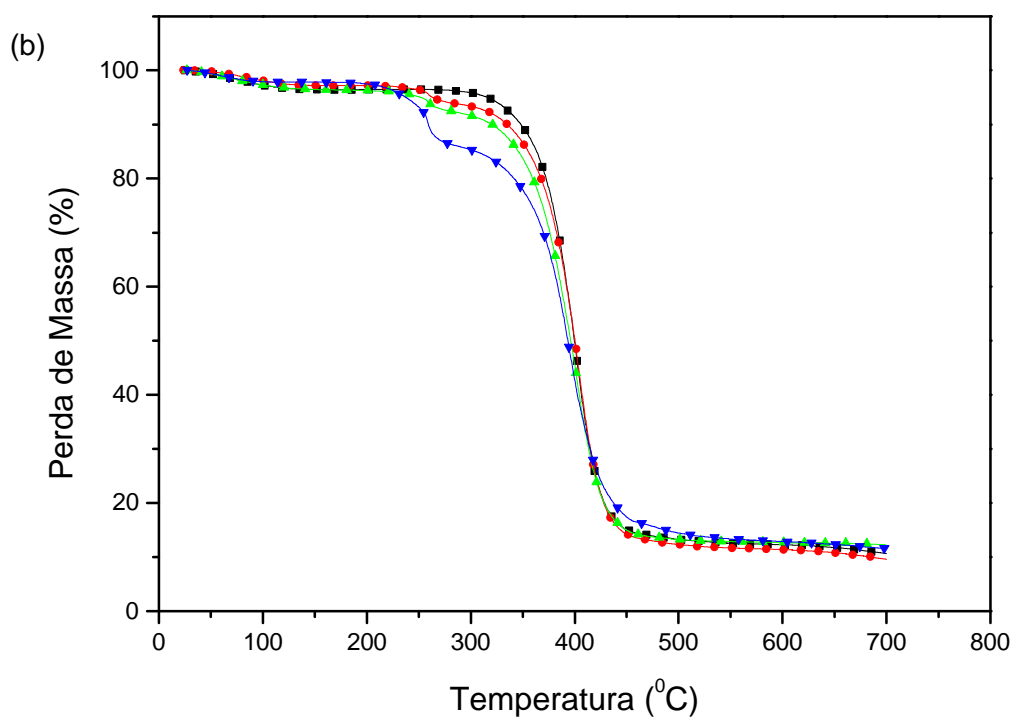
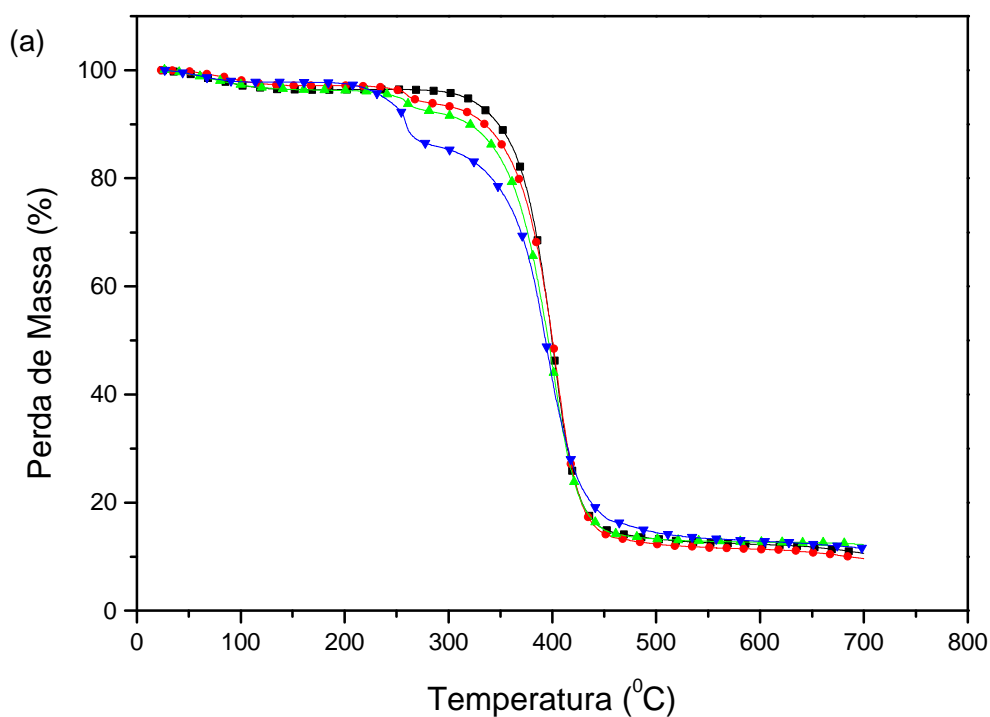
Figura 4.36 e 4.37 Espectros de infravermelho na região de 1770 a 1690 cm^{-1} , antes, durante e após a síntese das pseudo-RPIs: Composição de PtBA / TGDDM: $10 / 90$ (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). a) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila antes da cura (—); b) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila durante a cura (—); c) Resina epóxi com EDA ou TETA e acrilato de t-butila pós a cura (—).

IV.5.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de degradação térmica das pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %) mostram três etapas (Figuras 4.38 e 4.39).

A primeira etapa de degradação começou em 27-47 °C e terminou em 103-112 °C em todos os casos. Esta etapa foi atribuída à perda de substâncias voláteis. A segunda etapa começou em 195-233°C e terminou 284-296°C e foi atribuída à ruptura das ramificações das ligações grupo butil éster ao longo da cadeia polimérica do PtBA¹³². A terceira etapa de degradação que começou em 292-300 °C e terminou 526-550°C foi atribuída ao processo de degradação da própria resina curada com seu respectivo agente de cura.

A Tabela 12 demonstra os dados obtidos por análise termogravimétrica, para os oito sistemas.



Figuras 4.38 e 4.39. Curvas termogravimétricas das pseudo-RPIs à base de resina Epóxi (TGDDM) curada com EDA (a) ou TETA (b) e Poli acrilato de t-butila (PtBA). TGDDM curada com EDA ou TETA (■) Composição PtBA / TGDDM: 10 / 90 (·); 20 / 80 (▲) e 8 / 92 (▼) (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).

Tabela 12. Análise termogravimétrica (TGA). Pseudo-RPIs curada com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM.

Agente de cura	Composição PtBA / TGDDM	1ª etapa de degradação				2ª etapa de degradação				3ª etapa de degradação			
		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	1ª perda de massa (%)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	2ª perda de massa (%)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	3ª perda de massa (%)
EDA	0/100	51.6	95.8	160.0	4.33	293.8	403.9	500.1	84.5	--	--	--	--
	10/90	38.8	70.0	111.5	2.94	225.7	257.1	284.3	3.75	291.5	400.5	534.3	77.08
	20/80	47.2	71.5	105.8	1.72	204.9	257.2	295.7	8.93	300.2	399.4	550.1	74.42
	30/70	47.2	67.2	114.9	1.10	185.8	253.0	292.9	12.62	300.0	395.3	525.7	65.73
TETA	0/100	39.5	74.4	147.4	3.20	298.6	402.5	525.4	83.25	--	--	--	--
	10/90	44.4	74.4	110.2	2.06	232.9	261.8	284.4	3.00	297.3	404.6	525.8	81.52
	20/80	30.2	72.1	106.1	2.07	220.1	262.1	285.5	6.07	297.1	401.7	530.0	80.20
	30/70	27.2	60.0	102.9	2.09	194.4	251.4	288.7	11.66	295.8	394.5	540.1	72.06

T_i, temperatura inicial de degradação;

T_f, temperatura final de degradação;

T_{max}, temperatura na velocidade máxima de degradação.

IV.5.3. Análise Termomecânica (TMA)

A Figura 4.40 mostra o coeficiente de expansão térmica das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PMMA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa de resina epóxi em %). Observa-se um aumento do coeficiente de expansão térmica linear em função do aumento da composição PtBA / TGDDM qualquer que seja o agente de cura utilizado. Entretanto, os coeficientes de expansão térmica das pseudo-RPIs curadas com TETA mostraram ser aproximadamente 15% menores em comparação aos das pseudo-RPIs curadas com EDA. Este fato é atribuído à maior densidade de ligações cruzadas do agente de cura hexafuncional TETA na formação das pseudo-RPIs.

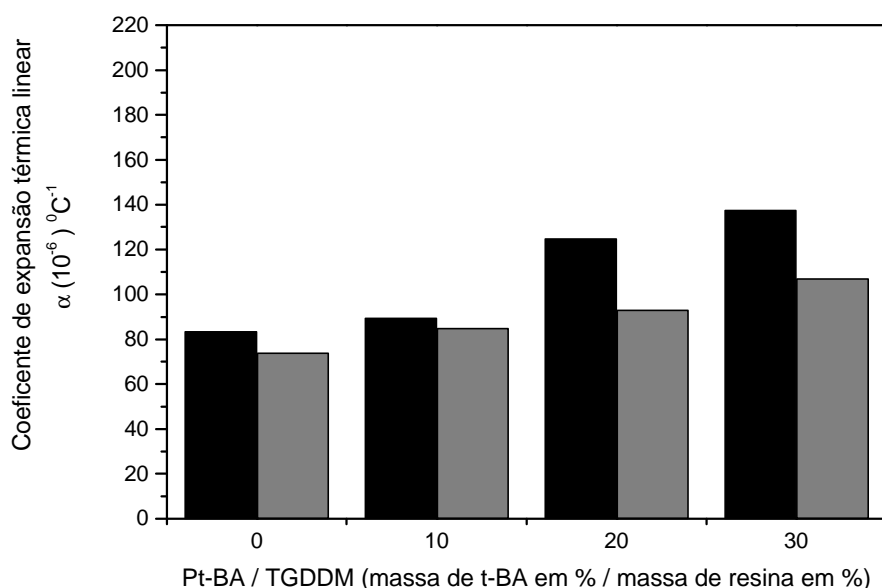


Figura 4.40. Coeficientes de expansão térmica das pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA e Poli acrilato de t-butillaa (PtBA). TGDDM curada com EDA (■) e TETA (■) composição PtBA / TGDDM: 0 / 100); 10 / 90; 20 / 80 e 30 / 70. (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 4.41 e 4.42 mostram as micrografias das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). As micrografias destas pseudo-RPIs mostram morfologias similares com características homogêneas.

A ausência de domínios da fase dispersa na fase contínua das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições estudadas pode ser atribuída à miscibilidade do polímero linear PtBA na rede polimérica e à cinética de polimerização. Há possibilidade de que na pseudo-RPI curada com TETA na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90, Figura, 4.42.a, tenha ocorrido uma maior extensão da fase dispersa do PtBA na rede polimérica onde agente de cura hexafuncional TETA é utilizado, devido ao entrelaçamento do PtBA na rede polimérica com maior densidade de ligações cruzadas.

Nestas pseudo-RPIs os domínios de fase não são observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mas podem variar de tamanho¹. É possível estimar que, caso ocorra um aumento do grau de interpenetração e entrelaçamento em maiores percentagens de PtBA, a miscibilidade aumente.

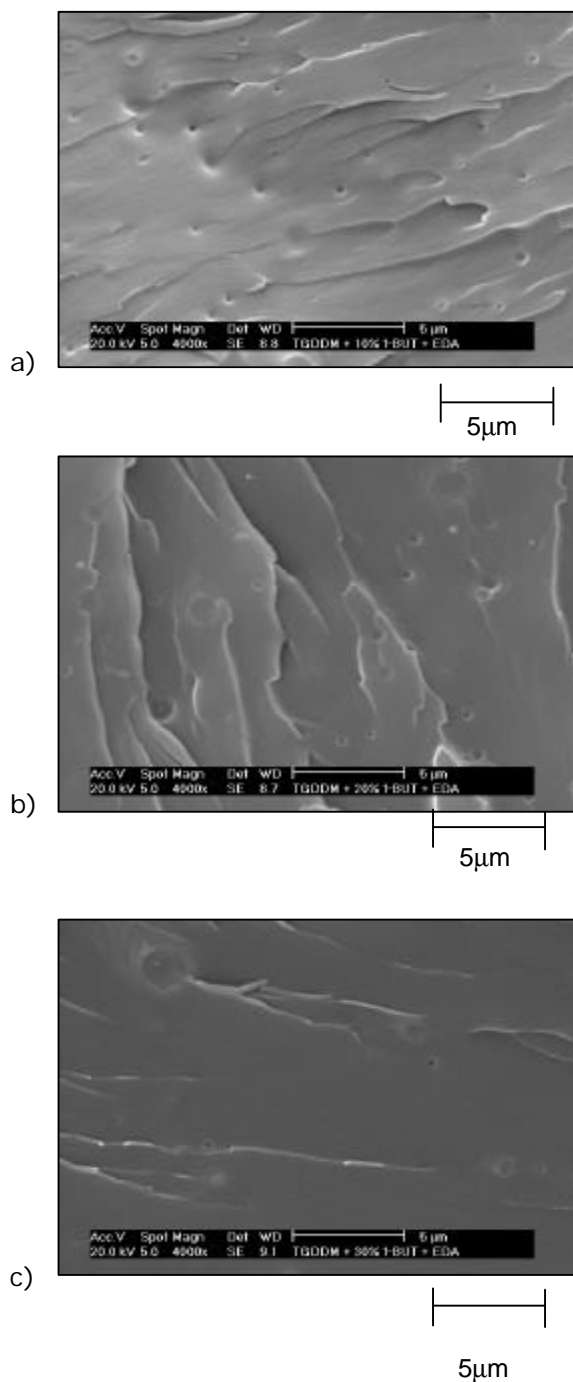


Figura 4.41. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com EDA (X4000). Composições de PtBA / TGDDM: a) 10 / 90 ; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).

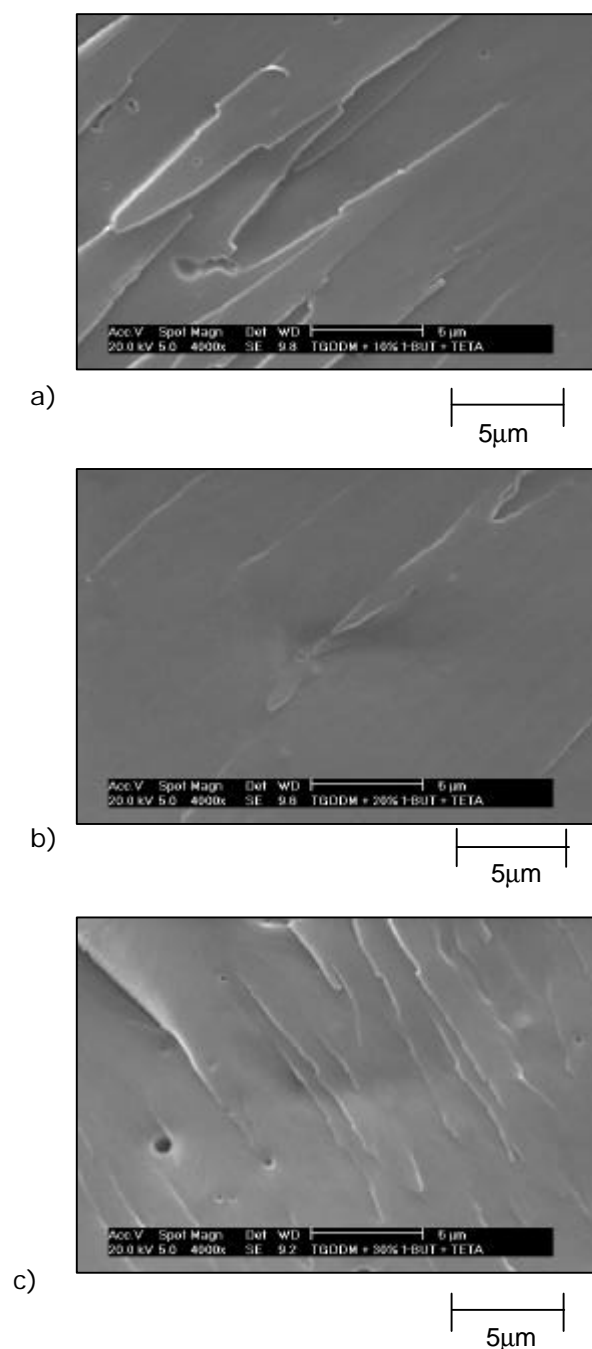


Figura 4.42. Micrografias de MEV das pseudo-RPIs curada com TETA (X4000). Composições de PtBA / TGDDM: a) 10 / 90 ; b) 20 / 80; c) 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.5.5. Análise mecânica

A Figura 4.43 mostra as propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %). Observou-se para as pseudo-RPIs curada com TETA nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %), um aumento do módulo de Young ($\cong 1250 \text{ MN} / \text{m}^2$), tenacidade ($\cong 4.2 \text{ MN} / \text{m}^2$) e tensão de ruptura ($\cong 85 \text{ MN} / \text{m}^2$) com relação as pseudo-RPIs curadas com TETA nas mesmas composições.

Este comportamento sinérgico das pseudo-RPIs na composição de 10 / 90, aumentando sensivelmente a dureza e a tenacidade do material, provavelmente está associado à miscibilidade e à distribuição de fase do componente linear PtBA. Outros fatores, que devam ter contribuído para o aumento das propriedades mecânicas das pseudo-RPIs são o estado viscoelástico do PtBA ($T_g = -63 \text{ }^\circ\text{C}$)¹³² e a formação sequencial da pseudo-RPI.

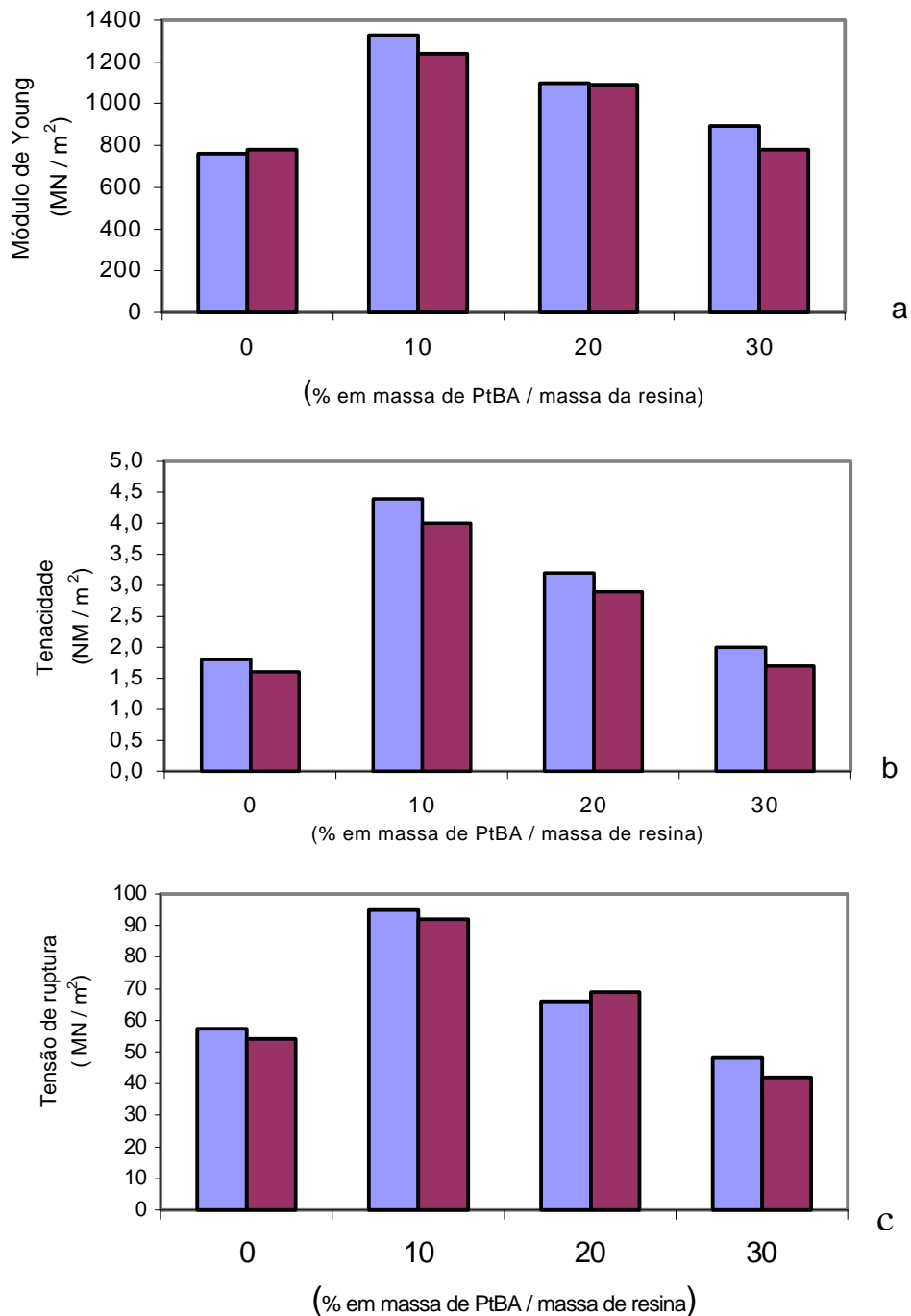


Figura 4.43. Propriedades mecânicas das pseudo-RPIs curada com EDA (■) ou TETA (■).

a) Módulo de Young versus composição de PtBA / TGDDM;

b) Tenacidade versus composição de PtBA / TGDDM;

c) Tensão de ruptura versus composição de PtBA / TGDDM.

IV.5.6. Densidade

As medidas de densidade das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa de resina epóxi em %) são mostradas na Figura 4.44. Observa-se que há uma diminuição da densidade em função do aumento da percentagem de PtBA adicionado a pseudo-RPIs. Este fato pode ser atribuído ao volume do grupamento ter-butila na cadeia lateral do Poli acrilato de t-butila, PtBA, ocasionando um aumento do volume livre nas pseudo-RPIs, independente do agente de cura usado.

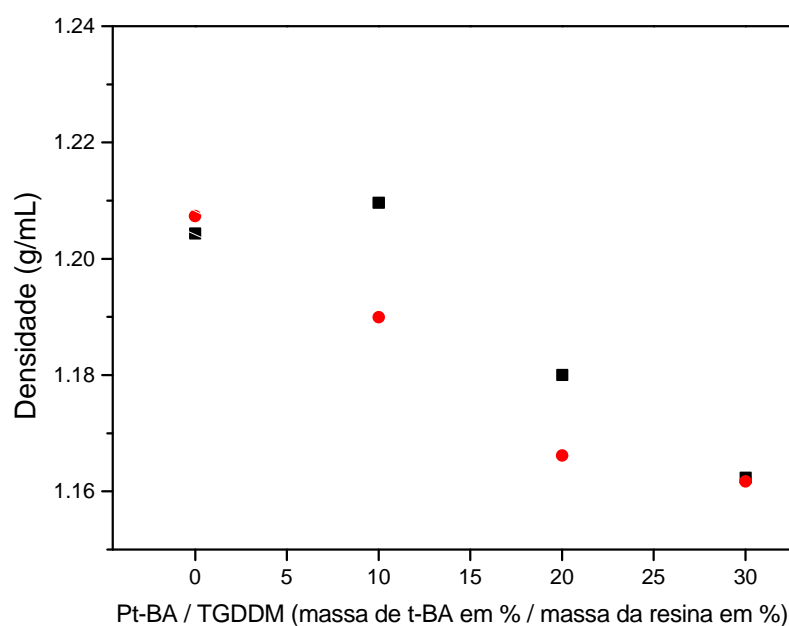


Figura 4.44. Densidade das pseudo-RPIs curada com EDA (·) ou TETA (■) nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de metacrilato de metila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.5.7. Variação dimensional

A Figura 4.45 mostra o comportamento da variação dimensional em percentagem das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa de resina epóxi em %). Observou-se para ambas as pseudo-RPIs um leve aumento na contração em função da percentagem de PtBA. O efeito da contração para as pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas composições de PtBA / TGDDM foi relativamente menor do que para aquelas contendo PMMA (Figura 4.33). Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada às diferentes sínteses das pseudo-RPIs. Nas pseudo-RPIs sequenciais contendo PtBA existe um maior volume livre do que nas pseudo-RPIs contendo PMMA.

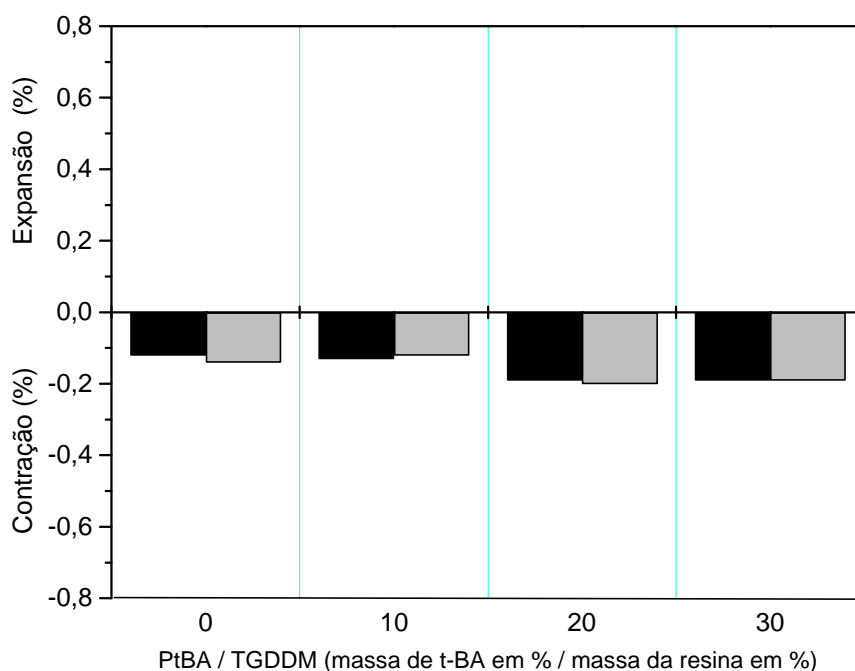


Figura 4.45. Variação dimensional das pseudo-RPIs curada com EDA (■) ou TETA (■) nas composições de PtBA / TGDDM de 10 / 90, 20 / 80 e 30 / 70 (massa de acrilato de t-butila em % / massa da resina epóxi em %).

IV.5.8. Conclusão

A síntese das pseudo RPIs nas diversas composições de PtBA / TGDDM ocorreu de modo seqüencial conforme mostrado por espectroscopia no infravermelho (FTIR).

A morfologia das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA nas diferentes composições de PtBA apresentou-se homogênea e uniforme, mostrando que estas pseudo redes poliméricas são miscíveis em todas as composições, independente do agente de cura utilizado.

O comportamento sinérgico, ou seja, o aumento das propriedades mecânicas para o módulo de Young, tenacidade e tensão de ruptura para as pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA na composição de PtBA / TGDDM de 10 / 90 (massa de acrilato de t-butila em % / massa de resina epóxi em %), em relação às outras composições foi atribuído a um maior entrelaçamento e dispersão da fase PtBA nesta rede polimérica.

A escolha do polímero flexível com ramificações ao longo da cadeia (PtBA), do agente de cura e a síntese seqüencial afetaram a densidade e o coeficiente de expansão térmica das pseudo-RPIs.

O aumento da densidade das pseudo-RPIs com o aumento da percentagem de PtBA está associado ao um acréscimo do espaço livre nas pseudo-RPIs, devido ao grupo lateral do PtBA.

A diminuição do coeficiente de expansão das pseudo-RPIs em função da percentagem do PtBA utilizando o agente de cura TETA em relação ao EDA é devido a maior densidade de ligações cruzadas.

As variações dimensionais de contração das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA são atribuídas ao espaçamento entre as cadeias poliméricas do PtBA e do próprio processo de cura da resina epóxi.

Conclusões Gerais

- A síntese simultânea ou seqüencial das pseudo-RPIs à base de resina epóxi usando diferentes agentes de cura (tetrafuncional, etilenodiamina ou hexafuncional, trietilenotetramina) foi evidenciada por alterações nos espectros infravermelho;
- O grau de conversão aparente para a resina epóxi curada com EDA ou TETA, para a formação das redes poliméricas para obtenção das pseudo-RPIs não alcançou 100 %, devido ao impedimento estérico e à restrição de mobilidade dos grupamentos funcionais no meio reacional;
- A diferença de funcionalidade entre os agentes de cura EDA e TETA na formação das redes poliméricas não afetaram a estabilidade térmica nem o comportamento de fase dos materiais após a cura;
- A estabilidade térmica das pseudo-RPIs simultâneas curadas com EDA em presença de poliestireno ou poli metacrilato de metila é aproximadamente a mesma das pseudo-RPIs curada com TETA. O mesmo comportamento da estabilidade térmica não foi observado quando as pseudo-RPIs foram formadas na presença de poli acrilato de t-butila;
- Para a formação das pseudo-RPIs simultâneas à base de resina epóxi / poliestireno e resina epóxi / poli metacrilato de metila, os agentes de cura tiveram forte efeito na morfologia de fase e dependem da compatibilidade termodinâmica das fases;
- A análise mecânica mostra que o comportamento sinérgico das pseudo-RPIs é atribuído a distribuição de fases e às características dos componentes (PMMA ou PtBA), em determinadas composições na resina epóxi, ocasionada pela maior entrelaçamento e dispersão da fase na rede polimérica;
- A síntese seqüencial ou simultânea, o agente de cura e as características dos componentes (PMMA ou PtBA) afetaram a densidade e o coeficiente de expansão térmica das pseudo-RPIs.

- A diminuição do coeficiente de expansão das pseudo-RPIs em função da composição do PtBA ou PMMA utilizando o agente de cura TETA em relação ao EDA é devido a maior densidade de ligações cruzadas;
- O aumento da densidade das pseudo-RPIs com o aumento do percentual de PtBA em relação ao PMMA está associado ao um acréscimo do espaço livre nas pseudo-RPIs;
- As contrações das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA até 20% de PMMA são semelhantes às das respectivas redes poliméricas curadas com EDA ou TETA sem PMMA. O aumento da contração na composição de 30% de PMMA foi atribuído à contração do polímero linear PMMA durante a polimerização;
- As variações dimensionais de contração das pseudo-RPIs curadas com EDA ou TETA são atribuídas ao espaçamento entre as cadeias poliméricas do PtBA e do próprio processo de cura da resina epóxi.

Propostas e Futuros Trabalhos

- Terminar de redigir o último trabalho da tese:
 - Sequential Pseudo Interpenetrating Polymer Networks (Pseudo-RPIs) from Epoxy and Poly (ter- butyl acrylate): Morphology, Mechanical Properties and Thermal Stability.
- Propor modificações no processo manuseio da resina epóxi, N', N'-Tetraglicidil – 4, 4' – Diamino difenil Metano (TGDDM) de forma a minimizar o efeito de contração;
- Produzir novos materiais (pseudo - RPIs) à base de resina epóxi (TGDDM) de forma a torná-la polimerizável na presença da luz, com baixo custo, fácil manipulação e compatibilidade com os materiais de moldagem;
- Estudar o tempo de cura, a variação dimensional, a estabilidade térmica, resistência e capacidade de reprodução de detalhes de superfície destes novos materiais para aplicações como troquéis (modelos) odontológicos;
- Desenvolver novas resinas fotopolimerizáveis, semelhantes às importadas disponíveis no mercado.

Referências bibliográficas

- 1** SPERLING, L.H; KLEMPNER, D; & UTRACKI, L. A. Interpenetrating Polymer Networks, Advances in Chemistry Series, 239, **American Chemical Society**, Washington, DC (1994).

- 2** BAUER, R. S. Application of Epoxy Resins in Advanced Composites, 34th International Sampe Symposium, 2, 1889-1900 (1989).

- 3** STAUDINGER, J.J.P ; HUTCHINSON, H.M. U.S. Pat. 2,539,377 (1951).

- 4** SOLT, G.S. British Patent 728,508 (1955).

- 5** MILLAR, J.R. Interpenetrating Polymer Networks - Styrene-divinylbenzene Copolymers with Two and Three Interpenetrating Networks and Their Sulfonates; **J. Chemical Soc.**, v.1, p.1311-1317, 1960.

- 6** FRISCH, H.L.; KLEMPNER, D; & FRISCH, K.C. **J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.**, v.7, n.11, p.775, 1969.

- 7** SPERLING, L.H; FRIEDMAN, D.W. Synthesis and Mechanical Behavior of Interpenetrating Polymer Networks: Poly(ethyl acrylate) and Polystyrene; **J. Polym. Sci. A-2**, v.7, p. 425-427, 1969.

- 8** LIPATOV, YUS; SERGEEVA, C.M. Synthesis and Properties of Interpenetrating Networks, **Russ. Chem. Rev.**, v. 45, n. 1, p. 63, 1967.

- 9** SHIBAYAMA, K .; SUZUKI, Y. Viscoelastic Properties of Multiple Network Polymers. IV. Copolymers of Styrene and Divinylbenzene, **Rubber Chem. Tech.**, v.40, p.476, 1967.

- 10** FRISCH, H. L; KLEMPNER, D; FRISCH, K.C. **J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.**, v. 7, n.11, p.775 , 1969.

- 11** SPERLING, L.H.; FRIEDMAN D.W. Synthesis and Mechanical Behavior of Interpenetrating Polymer Networks: Poly(ethyl acrylate) and Polystyrene. **J. Polym. Sci. A-2**, v.7, p.425-427, 1969.
- 12** DE BARROS, G.G.; HUANG, M.W.; FRISCH, H.L. Interpenetrating Polymer Networks: High Molecular Natural Rubber and Poly (2,6-dimethyl -1,4- phenylene oxide). **J. Appl. Polym. Sci.** v. 44, p. 255-261, 1992.
- 13** FRISCH, H.L.; DE BARROS, G.G. Electrical Conductivity in Iodine Doped Full and Pseudo IPN's of Non – Conjugated Polymer Networks. **J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.** v. 30, p.937-940, 1992.
- 14** DE BARROS, G.G.; FRISCH, H.L.; TRAVIS, J.L. Interpenetrating Polymer Networks: High Molecular Weight Natural Rubber and Poly (carbonate - urethane) System in: Elastomeric Polymer Networks. Mark JE. and Erman B. (Editors), Prentice Hall, N. Y. (1992).
- 15** ALCÂNTARA, R.M.; RODRIGUES, A.P.P.; DE BARROS, G.G. Morphology and Thermal Properties of pseudo Interpenetrating Polymer Networks Based on Natural Rubber (*Manihot glaziovii*) and Poly(methyl methacrylate); **Polymer**, v.40, p.1651-1656, 1999.
- 16** SPERLING, L. H. Interpenetrating Polymer Network: Na Overview, in: Interpenetrating Polymer Networks, Advance in Chemistry Series 239, Klemperer, D.; Sperling, L.H.; Utracki, A. (eds) American Chemical Society, Washington, DC (1984).
- 17** GOMIDE, H.A.; CERNOSEK, J. Desenvolvimento de um material para fotoelasticidade tri-dimensional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 3. **Anais**, Rio de Janeiro p.27-45, dez 1975.
- 18** LOMBARDO, J.G.; SILVA, R.P.; MENDES, A.J.D. Comportamento de materiais para moldes e modelos. **Ver. Ass. Paul. Cirurg. Dent.**, v.32, n.2, p. 110-4, mar./ abr., 1978.
- 19** OLIVEIRA, S.A.G.; GOMIDE, H.A. Materiais para fotoelasticidade de reflexão. **J. Braz. Soc. Mech.**, v.11, n.1, p. 87-100, ago., 1989.

- 20** SAITO, T.; SOTOWA, P.; TRISTÃO, G.C. Estudo comparativo das alterações dimensionais de troquéis metalizados por cobre sobre moldes obtidos por diferentes técnicas de modelagem com silicona. **Ver. Odont. USP**, v. 2, n. 4, p. 218-22, out./dez., 1988.
- 21** SILVEIRA, A. M. **Avaliação comparativa de resina acrílica com material de moldagem**. 1990. 43f. Dissertação (Mestrado em Odontologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
- 22** ZANI, I.M. **Avaliação do comportamento dimensional de modelos de resinas epóxicas obtidas em moldes de elastômero**. 1993. 92f. Dissertação (Mestrado em Odontologia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.
- 23** OSTLUND, S.G.; AKESSON, N.A. Epoxy resins as die materials. **Odont. Revy**, v.11, n.1, p.225-34, 1960.
- 24** KROSCWITZ, J. I. High performance polymers and composites. John Willey & Sons: New York (1991).
- 25** FRISCH, H.L.; KLEMPNER, D.; FRISCH, K.C. A Topologically Interpenetrating Elastomeric Network. **Polymer Letters**, v.7, p.775, 1969.
- 26** SPERLING, L.H.; ARNTS, R. R. Simultaneous Interpenetrating Networks. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 15, p.2317, 1971.
- 27** CASSIDY, E.F.; XIAO, H.X.; FRISCH, K.C.; FRISCH, H.L. Three-Component Interpenetrating Polymer Networks (IPN's) from Polyurethanes, Epoxies and Poly(methacrylates). **J. Polym. Sci.**, v. 22, p. 2667, 1984.
- 28** DAVISON, S.; GERGEN, W.P. U.S. Pat. 4, 041,103 (1977).
- 29** SIEGFRIED, D.L.; THOMAS, D.A.; SPERLING, L.H. Termoplastic Interpenetrating Polymer Networks of a Triblock Copolymer Elastomer na Ionomeric Plastic. I. Rheology and Morphology. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.26, p.177, 1984.

- 30** TOUHSAENT, R.E.; THOMAS, D.A. SPERLING, L.H. Epoxy / Acrylic Simultaneous Interpenetrating Networks.; **J. Polym. Sci.: Symp.**, v.46, p.175-190, 1974.
- 31** ILKA, P.; FRISCH, H.L. FRISCH, K.C. Synthesis and Characterization of Crosslinked Polyddiacetylene and Its Two – Component Interpenetrating Polymer Networks. **J. Polym. Sci.**, v.23, p.1163, 1985.
- 32** CASSIDY, E.F.; XIAO, H.X.; FRISCH, K.C.; FRISCH, H.L. Three-Component Interpenetrating Polymer Networks (IPN's) from Polyurethanes, Epoxies and Poly(methacrylates). **J. Polym. Sci.**, v.22, p.2667-2683 ,1984.
- 33** HOURSTON, D.J.; SATGURUNATHAN, R. Latex Interpenetrating Polymer Networks Based on Acrylic Polymers. I. Predicted and Observed Compatibilities. **J. Polym. Sci.**, v. 29, p.2969, 1984.
- 34** TOUHSAENT, R.E.; THOMAS, D.A.; SPERLING, L.H. Epoxy / Acrylic Simultaneous Interpenetrating Networks. **J. Polym. Sci.: Symp.**, v.46, p.175-190, 1974.
- 35** CASSIDY, E.F.; XIAO, H.X.; FRISCH, K.C.; FRISCH, H. L.Three-Component Interpenetrating Polymer Networks (IPN's) from Polyurethanes, Epoxies and Poly(methacrylates). **J. Polym. Sci.**, v.22, p.2667-2683 , 1984.
- 36** MADEN, PA; FOISTER, RT. Network Strucuture and Properties if Imidazole – Cured Epoxy Novolac Adhesives. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.37, p.1931-1959 ,1989.
- 37** HSIEH, K.H.; HAN, J.L. Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxy. I; Mechanical Behavior. **J. Polym. Sci: Part B: Polym. Physic.**, v.28, p.623-630, 1990.
- 38** VERCHERE, D.; PASCAULT, J.P.; SAUTEREAU, H.; MOSCHIAR, S.M.; RICCARD, C.C.; WILLIAMS, R. J. J. Rubber–Modified Epoxies. IV. Inflence of Morphology on Mechanical Properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.43, p.293-304, 1991.
- 39** RYNTZ, R. A.; GUNN, V.E.; ZOU, H.; DUAN, Y. L.; XIAO, H. X.; FRISCH, K. C. Effect of Siloxane Modification On the Physical Attributes Of na Automotive Coating. **Journal of Coating Technology**, v.64, p.83 -89, 1992.
-

- 40** DAS, B.; CHAKRABORTY, D.; HAJRA, A.; SINHA, S. Epoxy / Poly (methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Networks – Morphology, Mechanical and Thermal Properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.53, p.1491-1496, 1994.
- 41** DAS, B.; CHAKRABORTY, D.; HAJRA, A. Epoxy Resin/Poly(ethyl acrylate) - Interpenetrating Polymer Networks: Engineering Properties and Morphology. **European Polymer Journal**, v.30, n.11, p.1269-1276, 1994.
- 42** LIN, M.; LEE, S. Fully and Semi – Interpenetrating Polymer Networks Based on Epoxy and Acrylics. Annual Technical Conference – ANTEC, Conference Proceeding, p.2481-2483 ,1994.
- 43** SIXUM, Z.; NAIBIN, Z.; XIAOLIS, L.; DEZHU, M. Epoxy resin / poly(ethylene oxide) blends cured with aromatic amine. **Polymer**, v.36, p.18 , 1995.
- 44** MASCIA, L.; ZHANG, J. Mechanical properties and thermal ageing of a perfluoroether-modified epoxy resin in castings and glass fibre composites. **Composites**, v.26, p.379-385, 1995.
- 45** TANAKA, N.; IJIMA, T.; FUKUDA, W.; TOMOI, M. Synthesis and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Composed of Epoxy Resins and Polysulphones with Cross-linkable Pendant Vinylbenzyl Groups.; **Polymer International**, v.42, p.95-106, 1997.
- 46** HA, J. L.; CHERN, Y. C.; HSIEH, K. H. Interpenetrating Polymer Networks of Bismaleimide and Polyurethane-Crosslinked Epoxy; **J. Appl. Polym. Sci.**, v.70, p.529-538, 1998.
- 47** HU, C. P.; HUA, F.J. Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin: 2 Morphology and mechanical property. **European Polymer Journal**, v.36, p.27-33, 2000.
- 48** ALLARD, D.; FONTANILLE, M.; PRUD'HOMME, E. R. Synthesis and Properties of Miscible Epoxy / Acrylic Interpenetrating Polymer Networks. **J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.**, v.22, p.3827-3842, 1984.

- 49** ZANG, Y; HEATH, R.J.; HOURSTON, D. J. Morphology, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Polyurethane-Epoxy Resin Interpenetrating Polymer Network Rigid Foams. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.75, p.406-416, 2000.
- 50** ILKA, P. V. S.; FRISCH, H.L.; WALTERS, G.R.; PAINTER, P.C.; FRISCH, K.C. Crosslinked Polydiacetylene and Its Two - and Three - Component Interpenetrating Polymer Networks (IPNs). **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, v.24, p.2297-2309, 1986.
- 51** KLEMPNER, D.; FRISCH, K. C.; XIAO, H.X.; CASSIDY, E.; FRISCH, H. L. Two - and Three- Component Interpenetrating Polymer Networks. *Advances in Chemistry Series* 211, **ACS**, p.211-230, 1986.
- 52** XU ZONG, NIE; YOU HENG, SHI. Synthesis and Properties of Polyurethane Acrylate / Epoxy Resin Interpenetrating Polymer Networks.; **Chinese J. of Polymer Sci.**, v.6, n.3, p.244-250, 1987.
- 53** CHIANG, C.K.; BAUER, B.J.; BRIBER, R.M.; DAVIS, G.T. Synthesis of Ionic Conducting Interpenetrating Polymer Networks. **Polymer communications**, v.28, p.34-35, 1987.
- 54** KLEMPNER, D.; WANG, C.L.; ASHTIANI, M.; FRISCH, K. C. Sound Attenuation of Interpenetrating Polymer Network Foams. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 32, p.4197-4208, 1986.
- 55** UDAGAWA, A; SAKURAI, F; & TKAHASHI; In Situ Study of Photopolymerization by Fourier Transform Infrared Spectroscopy; **J. Appl. Polym. Sci.**, **42**, 1861-1867 (1991).
- 56** LIN, M.; JENG, K.; HUANG, K.; SHIH, Y. Optically Clear Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly (ethylene glycol) Diacrylate and Epoxy. II. Kinetic Study. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, v.31, p.3317-3325, 1993.

- 57 LIN, M.; YANG, T.; HUANG, K. Kinetic studies of compatible simultaneous interpenetrating polymer networks based on poly(poly(ethylene glycol) maleate) and epoxy resin. **Polymer**, v.35, p.594-599, 1994.
- 58 WOO, E.M. Reaction – Induced Phase Separation in a Semiinterpenetrating Network of Reactive Ternary Blends. **J. Polym. Sci: Part A; Polym. Chem.**, v.34, p.781-788, 1996.
- 59 LEE, M.; HO, T.; WANG, C. Synthesis of Tetrafunctional Epoxy Resins and Their Modification with Polydimethylsiloxane for Electronic Application. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.62, p.217-225, 1996.
- 60 LIN, M.; WANG, M.; CHENG, L. Photostabilization of an epoxy resin by forming interpenetrating polymer networks with bisphenol-A diacrylate. **Polymer Degradation**, v.66, p.343-347, 1999.
- 61 HU, CP; & HUA, FJ; Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin: 2 Morphology and mechanical property. **European Polymer Journal**, v.36, p.27-33, 2000.
- 62 LIN, M.; WANG, M.; LEE, C.; SHAO, S. Accelerated ageing behavior of compatible IPNs based on epoxy and methacrylated epoxy resins. **Polymer Degradation and Stability**, v.60, p.505-510, 1998.
- 63 HU, C. P.; HUA, F. J. Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin: 1. Kinetics of formation. **European Polymer Journal**, v.35, p.103-112, 1999.
- 64 LIN, M.; WANG, M.; CHENG, L. Photostabilization of an epoxy resin by forming interpenetrating polymer networks with bisphenol-A diacrylate. **Polymer Degradation**, v.66, p.343-347, 1999.
- 65 SPERLING, H. L. Interpenetrating Polymer Networks in Comprehensive Polymer Science, v.6, Allen, S. G. & Bevington, J. C. (Editors) UK. Pergamon Press (1989).
- 66 EDITH, A.T. Thermal Analysis Characterization. Academic Press (1980).

- 67 FRIED, J.R. Polymer Science and Technology, Prentice Hall PRT, N.J (1995).
- 68 OSTLUND, S. G.; AKESSON, N.A. Epoxy Resin as die material. **Odont. Revy.** v.11, n.1, p.225-234, 1960.
- 69 RIBAS, L. M. T.; MACCHI, R. L. Características y propiedades de una resina epóxica para troqueles. **Ver. Assoc. Odont. Argent.**, v.71, n.2, p.58-60, 1983.
- 70 REISBICK, M. H.; MATYAS, J. The accuracy of highly elastomeric impression materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 33, n.1, p.67-72, 1975.
- 71 BAILEY, J.H.; DONOVAN, T.E.; PRESTON, J. D. The dimensional accuracy of improved dental stone, sivilsplated, and epoxy resin die materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**. v.59, n.1-3, p.307-310, 1988.
- 72 FAN, P. L.; POWERS, J. M.; REID, B. C. Surface mechanical properties os stone, resin and metal dies. **J. Amer. Dent. Ass.**, v.103, n.3, p.408, 1981.
- 73 SCHWARTZ, H. B.; LEUPOLD, R. J.; THOMPSON, V. P. Linear dimensional accuracy of epoxy resin and stone dies. **J. prosth. Dent.**, v.45, n.6, p. 621-625, 1981.
- 74 GREER, P. J.; STEVEVS, L. Dimensional variability of die model systems. **Dent. Mat.**, v.4, n.3, p.149-143, 1988.
- 75 KOZONO, Y.; KAKIGAWA, H.; TAJIMA, K.; HAYASHI, I. Surface reproducibility of resin die material with various impression materials. **Dent. Mat. J.**, v.2, n.2, p.169 – 178, 1983.
- 76 ULLO, C. A.; WHIST, R. Selecting materials for the fabrication of dies. **Quint. dent. Tech.**, v.7, n.8, p.497-502, 1983.
- 77 FRISCH, H. L. Interpenetrating Polymer Networks; **Bristh Polymer J.**, v.17, n.2, p.149, 1985.

- 78** SONG, M.; TANG, X. Morphology of Acrylic-Epoxy Bichain Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks. *Advances in Chemistry Series*, 239, **ACS**, p. 405-426, 1994.
- 79** OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; SHAW, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*, **Academic Press**, New Jersey (1979).
- 80** POJAMN, J.A.; ELCAN, W.; KHAN, A. M.; SIMMONS, C.; MATHIAS, L. Binary frontal polymerization: A new method to produce simultaneous interpenetrating polymer networks (SIN's). **Polym. Mater. Sci. Eng. Prep.**, v.75, n.20, 1996.
- 81** SCARITO, P. R.; SPERLING, L. H. Effect of grafting on phase volume fraction, composition, and mechanical behavior- epoxy- poly(n-butyl acrylate) simultaneous interpenetrating networks. **Polym. Eng. Sci.**, v.19, p.297, 1979.
- 82** PARK, J. W.; KIM, S. C. Phase separation during synthesis of polyetherimide/epoxy semi-IPNs, Park JW, Kim SC. **Polym. Adv. Technol.**, v.7, p.297, 1996.
- 83** ABETZ, V.; MEYER, G. C.; MATHIS, A.; PICOT, C.; WIDMAIER, J. M. Morphology development during the polymerization of styrene within a polyurethane network: Investigations by small-angle X-ray and light scattering. **Polym. Adv. Technol.**, v.7, n.295, 1996.
- 84** DU PREZ, F. E.; TAN, P. W.; GOETHALS, E. J. Poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) (semi-)interpenetrating polymer networks: Synthesis and phase diagrams. **Polym. Adv. Technol.**, v.7, p.357, 1996.
- 85** MISHRA, V.; SPERLING, L. H. The Current Status of Interpenetrating Polymer Networks. **Polym. Adv. Technol.**, v.7, p.197, 1995.
- 86** MISHA, V.; DU PREZ, F. E.; GOETHALS, E.J.; SPERLIG, L. H. Simultaneous interpenetrating networks of a polyurethane and poly(methyl methacrylate) .1. Metastable phase-diagrams. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.58, p.347, 1995.

- 87** BAIDAK, A. A.; LIÉGEOIS, J.M.; SPERLING, L. H. Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks Based on Epoxy-Acrylate Combinations. **J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.**, v.35, p.1973, 1997.
- 88** TOUHSANT, R.E.; THOMAS, D. A.; SPERLING, L. H. Epoxy-acrylic simultaneous interpenetrating. **J. Polym. Sci. Symp.**, v.46, p.175, 1974.
- 89** TOUHSANT, R. E.; THOMAS, D. A.; SPERLING, L. H. Toughness and Brittleness of Plastics; in: Adv. Chem. Ser., 154, Deanin, R. D.; Crugnola, A. M.(eds), American hemical Society, Whashington, D.C. (1976).
- 90** MIJOVIC, J; KIM J.; SLABY, J. Cure Kinetics of Epoxy Formulations of the Type Used in Advanced Composites. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.29, p.1449, 1985.
- 91** ST JOHN, N. A.; GEARGE, G. A. Cure kinetica and mechanisms of a tetraglycidyl-4,4'- diaminodiphenylmethane / diaminodiphenylsulphone epoxy resin using i.r. spectroscopy. **Polymer**, v.33, n.12, p.3679, 1992.
- 92** MARKEVICH, M. A. Kinetics of curing of a mixture of aromatic and aliphatic epoxide oligomers-diethylenetriamine and strenght-strain properties of networkd based on them. **Vysokomol. Soyed.**, v.A33, n. 12, p.2616-2625, 1991.
- 93** LIN, MU-SHIH; YANG, T.; HAUNG, KUN-YUI. Kinetics studies of compatible simultaneous interpenetrating polymer networks based on poly (poly(ethylene glycol) maleate) and epoxy resin. **Polymer**, v.35, n.3, p.594-600, 1994.
- 94** LIN, MU-SHIH; YEH, CHING-CHOU. Synthesis, Characterization, and Kinetic Study of Compatible SIN's Based on Diallyl Phythalate and Epoxy Resin. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v.31, p.2093-2102, 1993.
- 95** LIN, MU-SHIH; JENG, KUEN-TAY. Optically Clear Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly(ethylene Glycol) Diacrylate and Epoxy. I. Preparation and Characterization. **J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.**, v.30, p.1941-1951, 1992.

- 96** SU, C.C.; WOO, E. W. Cure kinetics and morphology of amine-cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with poly(ether imide). **Polymer**, v.35, n.15, p.2883-2894, 1995.
- 97** DE MIRANDA, M. I. G.; TOMEDI, C.; BICA, C. I. D.; SAMIOS, D. A d.s.c. kinetic study on the effect of filler concentration on crosslink of diglycidylether of bisphenol-A with 4,4'-diaminodiphenylmethane. **Polymer**, v.38, n.5, p.1017-1020, 1997.
- 98** HUA, F.J.; HU, C. P. Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin: 1. Kinetics of network formation. **European Polymer Journal**, v.35, p.103-112, 1999.
- 99** ALCÂNTARA, R. M.; PIRES, A. T. N.; DE BARROS, G. G.; BELFIORE, L. A. Pseudo-Interpenetrating Polymer Networks Based on Tetrafunctional Epoxy Resins and Poly(methyl methacrylate)". **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p.1858-1868, 2003.
- 100** LIPATOV, Y. Physical Chemistry of Filled Polymer. **British Library-RAPRA** (1979).
- 101** BAUER, R. S. Application of Epoxy Resins in Advanced Composites, **34th International Sampe Symposium**, 2, 1889-1900 (1989).
- 102** ENNS, J.B.; GUILLHAM, J. K. Time temperature transformation (TTT) cure diagram-modeling the cure behavior of thermosets. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.28, p.2567, 1983.
- 103** BRUINS, P.F. Epoxy Resin Technology. **Interscience Publishers**, N. Y. (1968).
- 104** SHECTHER, L.; WYNSTRA, J. Glycidyl ether reactions with alcohols, phenols, carboxylic acids, and anhydrides. **Ind. Eng. Chem.**, v.48, p.86, 1956.
- 105** SMITH, I.T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. **Polymer**, v.2, p.95, 1961.

- 106** DANNENBERG, H. Determination of functional groups in epoxy resins by near-infrared spectroscopy. **Trans.** v.3, p.78,1963.
- 107** SHECTHER, L.; WYNSTRA, J.; KURKJY, R. P. Glycidyl ether reactions with amines. **Ind. Eng. Chem.**, v.48, p.94, 1956.
- 108** O'NEILL, L. A.; COLE, C. P. Chemical and spectroscopic studies of epoxy resin reactions in the surface coating field. **Chem. Ind.**, v.29, p.759, 1956.
- 109** CHARLESWORTH, J. Analysis of the substitution effects involved in diepoxy – diamine copolymerization reactions. **J. Polym. Sci.**, v.18, p.621, 1980.
- 110** MU-SHIH, L.; YANG, T.; HUANG, KUN-YUI. Kinetic studies fo compatible simultaneous interpenetrating polymer networks based on poly(poly ethylene glycol) maleate) and epoxy resin. **Polymer**, v.3, p.594-599, 1994.
- 111** LUBIN, G. Handbook of Composites. N.Y. Van Nostrand Reinhold Company (1980).
- 112** TAGER, A. Physical Chemistry of Polymer, Mir Publiher, Moscow (1972).
- 113** MORGAN, R. J. The processing, cure reactions, network structure and mechanical properties of TGDDM / DDS epoxies, 28th National SAMPE Symposium, 496-607 (1983).
- 114** ALLCOCK, H. L.; LAMPE, F. W. Contemporary Polymer Chemistry, Prentice Hall, New Jersey (1990).
- 115** SOUZA, S. A. Ensaios mecânicos de materiais metálicos, São Paulo, Edgard Blucher (1982).
- 116** HAN, P. Tensile testing, ASTM International, OH (1996).
- 117** MICHAEL, F. A.; DAVID, R. H. J. Engineering Materials 1. An Introduction to their Properties and Aplications. 1st Ed., Pergamon Press, N. Y. (1980).

- 118** DODD, J. W. Analytical chemistry by open learning. Thermal Methods; John & Sons, N.Y. (1987).
- 119** ASTM D2471 / 71 Standard Test Method for Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins (1979).
- 120** KAISER, T. Highly Crosslinked Polymers. **Progress in Polymer Science**, v.14, p.297-338, 1989.
- 121** KEENAN, M. R. Autocatalytic Cure Kinetic from Isothermal DSC measurements, 18th International Sample Technical Conference, 841-850 (1986).
- 122** MONTSERRAT, S. Vitrification and Further Structural Relaxation in the Isothermal Curing of an Epoxy Resin. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.44, p.545-554, 1992.
- 123** OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1881 (1965).
- 124** CHAN, J. H.; BLKE, S. T. The Thermal Degradation Kinetics of Propylene: Part III. Thermogravimetric Analyses. **Polymer Degradation and Stability**, v.57, p.135-149, 1997.
- 125** BROWN, M. E. Introduction to Thermal Analysis, Chapman & Hall, London (1988).
- 126** SPERLING, L. H. Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley, New York (1986).
- 127** ALCÂNTARA, R. M. Annotations notebook: A New Manner of Performing Dilatometric Measurements of the Thermal Expansion Coefficient of Polymeric Materials, Polymer Physics & Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Colorado State University (CSU), Fort Collins, Colorado, 1998.
- 128** ALCÂNTARA, R. M.; PIRES, A. T. N.; BELFIORE, L. A.; DE BARROS, G. G.; Pseudo Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) Based on Epoxy Resin (TGDDM) and Poly

(styrene) (PS): Morphology and Properties; **Journal of Polymer Engineering**, v.21, p.319, 2001.

129 BOTEVIN, B.; PARISI, J. P. ; BOBIN; J. J.; ROUME, C. Synthesis and Properties of Multiacrylic Resins from Epoxy Resins. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.50, p.2065-2073, 1992.

130 KROCHWITZ, J. I. Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Willey & Sons: New York (1990).

131 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. Polymer Handbook, Third Edition, Willey Interscience: New York (1989).

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 1858–1868 (2003)
© 2003 Wiley Periodicals, Inc.

Artigos**Caracterização das redes poliméricas a partir de resina epóxi) curada com EDA ou TETA e pseudo-RPIs à base de resina epóxi curada com EDA ou TETA e poliestireno (PS)**

R. M. Alcântara, A. T. N. Pires, I. A. Belfiore, & G. G. de Barros, "Pseudo Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) Based on Epoxy Resin (TGDDM) and Poly (styrene) (PS): Morphology and Properties". **Journal of Polymer Engineering**, 21, 319, 2001..... 161

Pseudo-RPIs à base de resina epóxi (TGDDM) curada com EDA ou TETA e poli metacrilato de metila (PMMA)

R. M. Alcântara, A. T. N. Pires, I. A. Belfiore, & G. G. de Barros, Pseudo-Interpenetrating Polymer Networks Based on Tetrafunctional Epoxy Resins and Poly (methyl methacrylate). Manuscript #12,742 submitted to the **Journal of Applied Polymer Science** on 8/7/2002. Accepted for publication on November 14th, 2002..... 183

**PSEUDO-INTERPENETRATING POLYMER
NETWORKS (IPNs) BASED ON EPOXY RESINS
(TGDDM) AND POLY(STYRENE): MORPHOLOGY AND
PROPERTIES**

Robério Marcos Alcântara *, Alfredo Tibúrcio Nunes Pires ¹,
Laurence A. Belfiore ², and Glaucione Gomes de Barros ³

¹*Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina
(UFSC), 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil,*

²*Polymer Physics and Engineering Laboratory, Department of
Chemical Engineering, Colorado State University (CSU),
Fort Collins, Colorado, 80523, USA,*

³*Chemistry Institute, Brasilia University, 70919-970, Brasília,
Brazil.*

ABSTRACT

Pseudo-interpenetrating polymer networks (IPNs) of an epoxy resin and poly(styrene), PS, were prepared by the simultaneous mode of synthesis. The structure of the epoxy resin, N', N'- tetraglycidyl - 4,4'- diamine diphenyl methane, TGDDM, (Araldite MY- 720), was confirmed by infrared spectroscopy, elemental analysis and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The polymer networks produced from this epoxy resin cured with ethylenediamine (EDA) or triethylenetetramine (TETA) and IPNs were investigated by means of their morphology, thermal and mechanical properties. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the maximum conversion (α) was reached after 4 hours of cure at 40°C, using either EDA or TETA. The reactivity of TGDDM using TETA was approximately the same as that using EDA. The stability of the materials at PS/TGDDM compositions of 2/98, 6/94 and 8/92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). was approximately the same as that of the epoxy resin cured by EDA and TETA. The mechanical properties of IPNs at low compositions of PS are similar to those of the epoxy resin cured with EDA and TETA. The curing

agent, reaction rate, and composition of PS strongly influence the morphology of the materials.

Keywords: Pseudo interpenetrating polymer networks; Epoxy resin; Phase morphology; Thermal stability; Mechanical properties.

1. INTRODUCTION

Interpenetrating polymer networks (IPNs) have been studied extensively since their first synthesis by Millar /1/. They are used to describe the combination of crosslinked polymer networks in which at least one polymer is synthesized and/or crosslinked in the presence of the other /2-5/. Technological applications of IPNs have attracted research interest for many years, mainly because these multiphase polymer systems display a broad range of properties from toughened to high-impact plastics /6,7/.

Epoxy resins are the most important thermosetting materials. They are widely utilized in the fields of high performance composites, adhesion, lamination, casting, fiber-reinforcement and electronic encapsulation, due to their excellent mechanical, thermal and electrical properties. However, some of their physical properties are poor, such as low impact resistance and shrinkage during the curing process /8-10/.

Since 1980, the research literature of IPNs based on epoxy resins has experienced tremendous growth. The main articles are restricted to correlations between mechanical properties and morphology /11-14/.

The present study focuses on the synthesis of simultaneous pseudo-IPNs from an epoxy resin and poly (styrene), and evaluation of their phase morphology, thermal and mechanical properties. One of the primary objectives was to find a suitable correlation between the morphologies developed in IPNs and their properties for application in dentistry.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

The epoxy resin N',N'-tetraglycidyl-4,4'-diamine diphenyl methane, TGDDM, (Araldite MY- 720), was supplied by Ciba-Geigy and used as

received. Styrene monomer (S), ethylenediamine (EDA), triethylenetetramine (TETA) and benzoyl peroxide (Bz_2O_2) were supplied by Aldrich Chemical Co. All reagents were used without further purification.

2.2. Methods

2.2.1. Characterization of the epoxy resin

Infrared Spectroscopy

Figure 1 shows the FTIR spectrum of the epoxy resin (TGDDM) at room temperature. The several bands are assigned as indicated in Figure 1. A band characteristic of OH stretching was observed between 3600 cm^{-1} and 3200 cm^{-1} and a band due to CH axial deformation of the epoxy ring was observed at 3010 cm^{-1} . In addition, signals at 1517 cm^{-1} and 1190 cm^{-1} are attributed to C=C stretching of an aromatic ring, and those at 1250 cm^{-1} and 906 cm^{-1} result from symmetric and anti-symmetric axial deformations of the epoxide group, respectively.

Elemental Analysis

Table 1 shows elemental analysis of the epoxy resin N', N'-tetraglycidyl - 4,4'-diamine diphenyl methane, TGDDM, (Araldite MY- 720). There is rather good agreement between theory and experiment, based on the chemical structure of the epoxy.

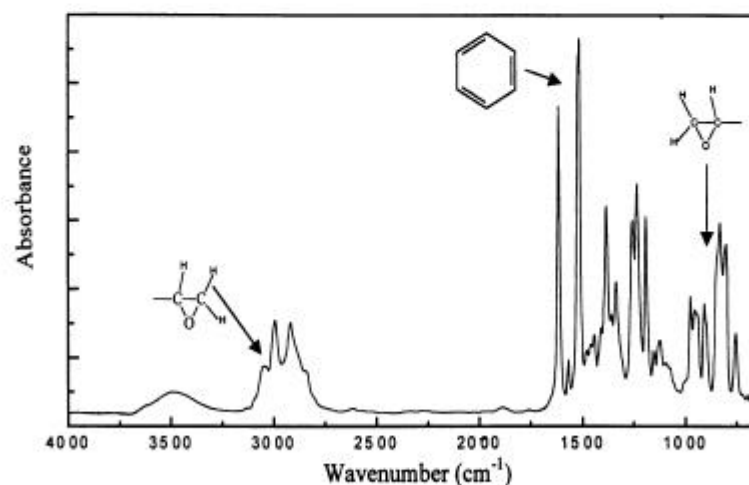


Fig. 1: FTIR spectrum of the epoxy resin (MY-720) at room temperature.

Table 1
Elemental Analysis (CHN) of TGDDM

	Experimental (%)	Theoretical (%)
Carbon	70.25	71.06
Nitrogen	6.64	6.63
Hydrogen	7.34	7.15

Nuclear Magnetic Resonance (^1H - NMR)

The ^1H - NMR spectrum of TGDDM is shown in Figure 2. The proton peaks were identified as:

- H_a and H_b are 2 multiplets of the epoxy group at 2.57 and 2.77 ppm;
- H_c is 1 multiplet of the epoxy group at 3.40 ppm;
- H_d and H_e are 2 multiplets of the glycidyl group at 3.68 and 3.78 ppm;
- H_f and H_g are 2 doublets of the aromatic ring at 6.72 and 7.07 ppm; and
- H_h is 1 singlet of the methylene group at 3.10 ppm.

Figure 3 shows the proton positions (A) and the structure of the epoxy resin (B), N' , N' -tetraglycidyl-4,4'-diamine diphenyl methane (TGDDM).

The results of elemental analysis and nuclear magnetic resonance (^1H - NMR) spectroscopy confirm the structure of the epoxy resin N' , N' -tetraglycidyl-4,4'-diamine diphenyl methane, TGDDM, (Araldite MY-720) with the molecular formula ($\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$). The presence of hydroxyl groups identified by FTIR near 3500 cm^{-1} was justified by traces of water in the material, Figure 1.

2.2.2. Preparation of polymer networks based on the epoxy resin (TGDDM)

The epoxy resin (TGDDM) was mixed with a curing agent (EDA or TETA) in stoichiometric proportions. The mixture was stirred at ambient temperature and cured in a vacuum oven at 40°C .

2.2.3. Synthesis of pseudo-IPNs (simultaneous)

Styrene containing 2 g of Bz_2O_2 / 100 mL of styrene was added to the epoxy resin at compositions of 10/90, 20/80 and 30/70 (monomer wt.% / epoxy resin wt.%), followed by the addition of a stoichiometric amount of

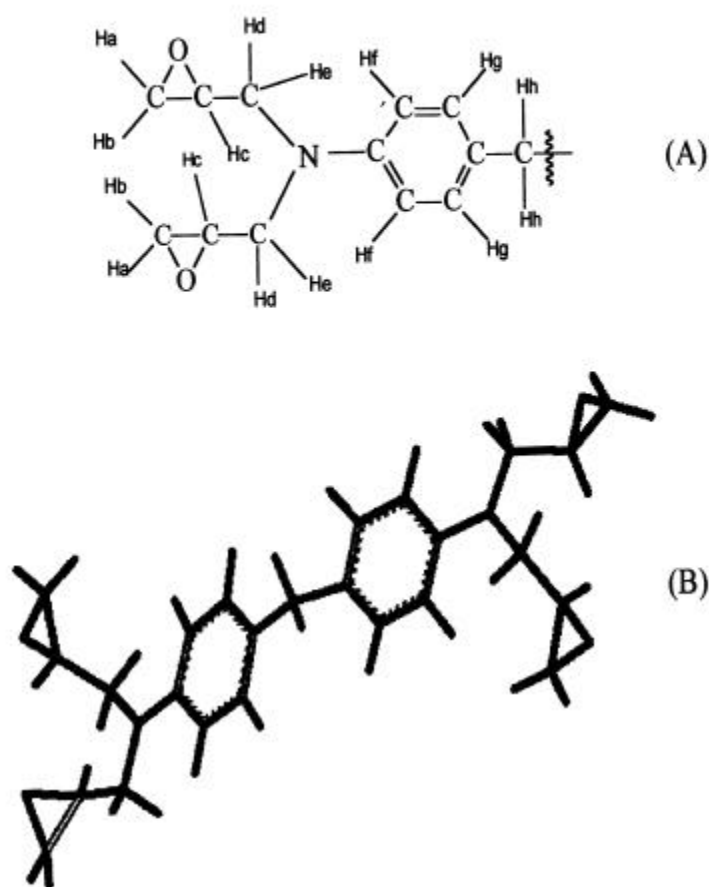


Fig. 3: Proton positions (A) and structure of TGDDM epoxy resin (B).

3.2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC thermograms were obtained using a Shimadzu DSC-50 calorimeter. The temperature range was 25-150°C and the heating rate was 10°C / min. Sample masses of 4 – 6 mg were analyzed. DSC curves of epoxy resin cured at 40°C in a vacuum oven for specific times were obtained. The extent of curing (α) was calculated from equation 1.

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{Tot}} - \Delta H_{\text{R}}}{\Delta H_{\text{Tot}}} \cdot 10^2 \quad (1)$$

ΔH_{Tot} = enthalpy change for the exothermic curing reaction at $t = 0$, prior to heating under vacuum at 40°C ;

ΔH_{R} = residual enthalpy change for the exothermic curing reaction during a dynamic DSC heating scan after the isothermal experiment at 40°C .

3.3. Thermogravimetric Analysis (TGA)

Thermal degradation of the samples was observed by using a Shimadzu TGA-50 thermogravimetric analyzer. Experiments were conducted from 25°C to 700°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Sample masses were 8 – 10 mg. The flow rate of the nitrogen purge gas was 50 ml/min.

3.4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Morphological features of the samples were studied via Scanning Electron Microscopy (Philips, model EX – 30) at 5 KV. The samples were frozen in liquid nitrogen, fractured, mounted on a stub with silver paint and coated with gold ($\sim 90 \text{ \AA}$) in a Hummer V Sputter Coater model SDC 050 Balzers, operating at 40 mV/60 sec.

3.5. Mechanical Properties

Stress-strain measurements were performed at room temperature using an InstronTM model 8501 servo-hydraulic mechanical testing system, equipped with pneumatic grips from Lloyd Instruments. The strain rate was 0.1 inch per minute. Waveform generation and digital acquisition were accomplished via SeriesTM IX software from InstronTM and an IEEE – 488 instrumentation interface on a Compaq Deskpro 386/20MHz personal computer. The dog bone-shaped samples were cut using a special design mold. Sample sheets were moulded between two Kapton-coated plates and cured at 40°C for 12 hours or 50°C for 24 hours. The average sample thickness was 0.21 mm and the initial length of the ASTM (D638M) “dogbone” profile was 10 mm with a width of 2.0 – 2.5 mm. At least five samples were tested at each composition. Young’s modulus and ultimate tensile strength were calculated using the original stress - strain data without smoothing, and toughness was determined from the area under the stress-strain curve. A 20-pound low-force load cell was employed for all stress-strain measurements.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Epoxy resin (TGDDM) cured with EDA or TETA

4.1.1. Thermal Analysis (DSC and TGA)

DSC thermograms of the epoxy resin systems (TGDDM / EDA) and (TGDDM / TETA) after different cure times at 40°C are shown in Figures 4 and 5, respectively. The thermograms show an exotherm that decreases in intensity at longer curing times. The exotherm vanishes after 4 hours of cure.

Figure 6 shows the time dependence of the extent (α) of the cure reaction. The extent of curing (α) was calculated by using Equation 1. Linear behavior of α vs. time was observed up to 57% conversion during the first hour using EDA, and up to 78% conversion during the initial two hours of reaction using TETA as curing agents, respectively. Maximum conversion (i.e., 90%) was reached after 4 hours of cure at 40°C for both curing agents.

Figure 7 shows the thermal degradation curves of the systems cured with EDA and TETA. Similar behavior was measured for both systems, revealing two degradation steps near 100°C and 400°C. Degradation at the lower temperature was attributed to weight loss of volatile substances, beginning at 51°C and 40°C, and ending at ca. 160°C and 147°C for TGDDM with EDA and TETA, respectively. The second step began at 293°C and 299°C, and ended at 500°C and 525°C. Higher temperature degradation was attributed to decomposition of the polymer networks. The two systems exhibited similar thermal stability. Table 2 summarizes the thermal analysis measurements for TGDDM / EDA and TGDDM / TETA.

4.2. Pseudo IPNs (simultaneous) of TGDDM / EDA / PS

4.2.1. Infrared Spectroscopy

Figure 8 shows FTIR spectra, before and after synthesis of the pseudo polymer network at a PS / TGDDM composition of 8/92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). The absorbance at 1398 cm⁻¹ is characteristic of in-plane bending of the styrene monomer vinyl group (Figure 8b), and the signals at 780 cm⁻¹ and 700 cm⁻¹ were attributed to mono-substituted aromatic rings (Figure 8b and 8c). The polymerization of styrene into the epoxy matrix was evidenced by a significant decrease in the absorbance at 1398 cm⁻¹ (Figure 8c) /15/

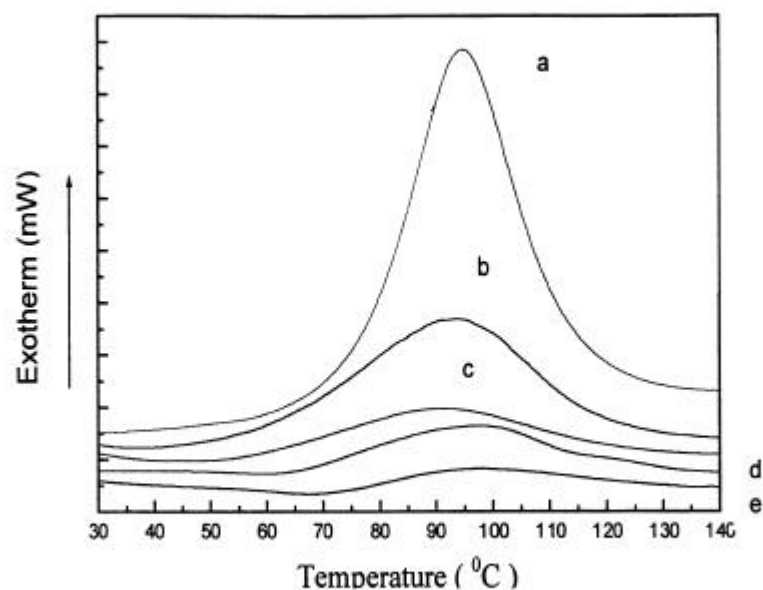


Fig. 4: Dynamic differential scanning calorimetry thermograms of the epoxy resin (TGDDM) cured with EDA at 40°C .
a) 0 h; b) 1 h; c) 2 h; d) 4 h; e) 12 h.

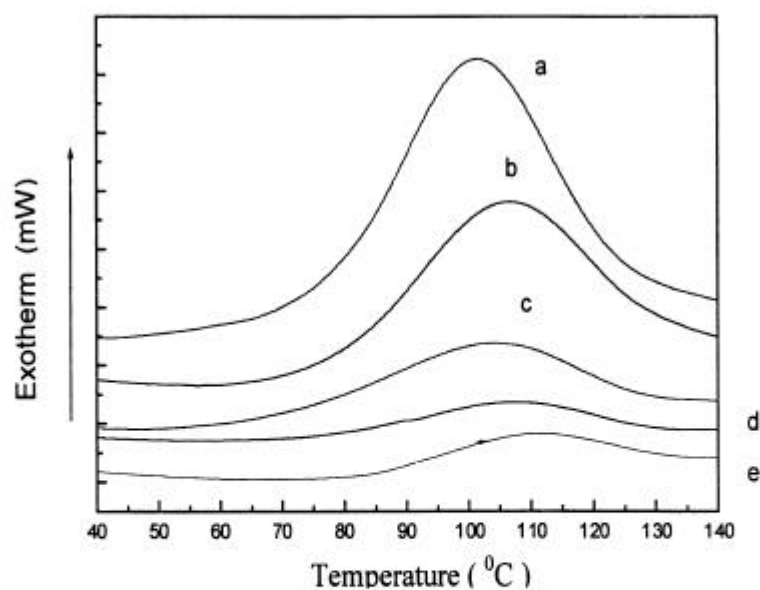


Fig. 5: Dynamic differential scanning calorimetry thermograms of the epoxy resin (TGDDM) cured with TETA at 40°C .
a) 0 h; b) 1 h; c) 2 h; d) 4 h; e) 12 h.

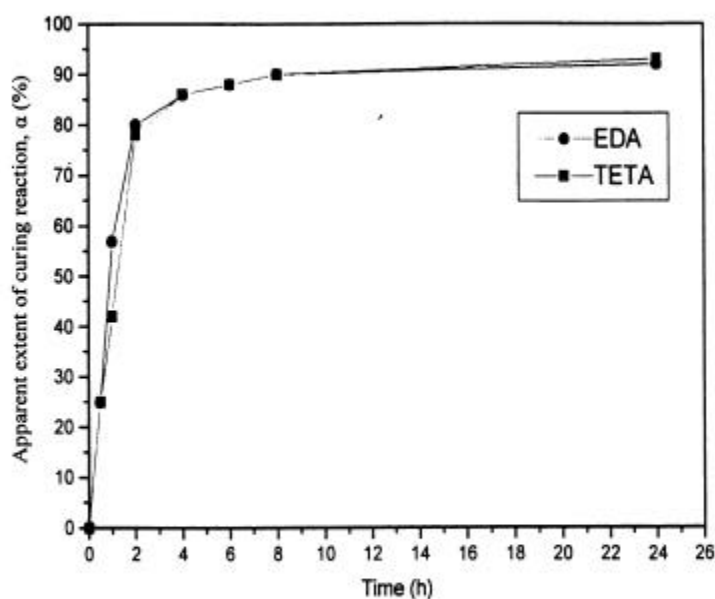


Fig. 6: Apparent extent of reaction vs. curing time. TGDDM cured with: EDA (●); TETA (■).

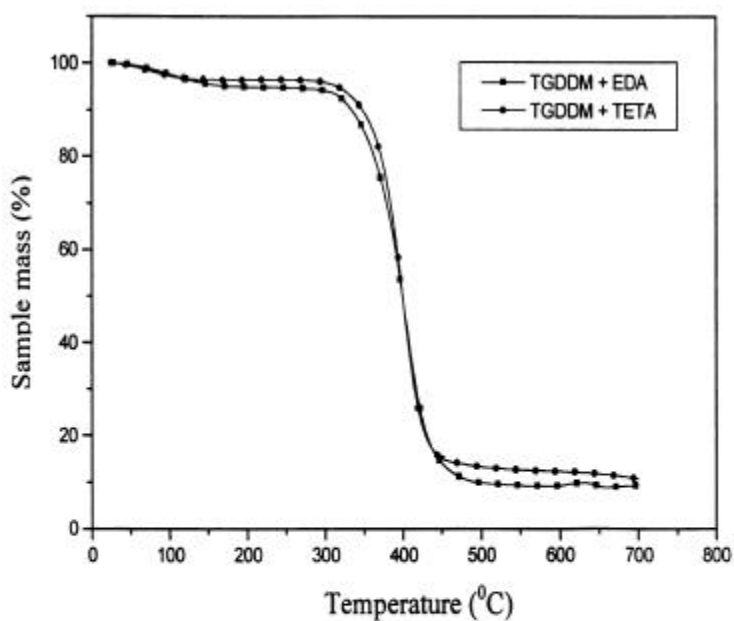


Fig. 7: Thermogravimetric curves. TGDDM cured with EDA (■); TGDDM cured with TETA (●).

Table 2
Thermal analysis measurements (DSC and TGA). TGDDM / EDA and TGDDM / TETA systems.

DSC (10 °C / min)		TGA (10 °C / min)						
Cure agent	T _{max} (°C)	1 st step			2 nd step			
		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Weight loss (%)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)
EDA	95	50.6	95.8	160.0	4.33	293.8	403.9	500.1
TETA	100	39.5	74.4	147.4	3.20	298.6	402.5	525.4

T_i, initial degradation temperature;

T_f, final degradation temperature;

T_{max}, temperature at which the maximum rate of thermal degradation occurs.

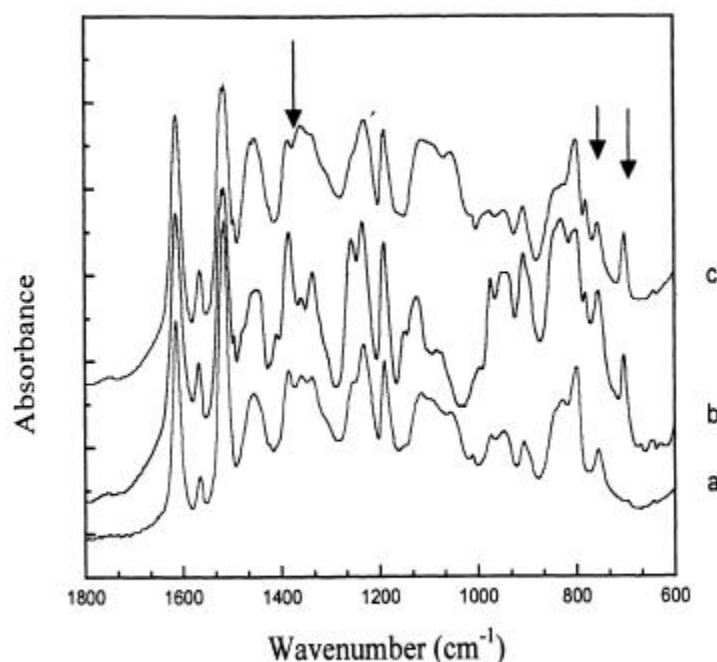


Fig. 8: FTIR spectra before and after synthesis of PS / TGDDM system. Composition of PS / TGDDM: 8 / 92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). a) TGDDM cured with EDA; b) TGDDM / EDA and styrene before cure; c) TGDDM / EDA and styrene after cure.

4.2.2. Thermogravimetric Analysis

Figure 9 shows thermal degradation curves for TGDDM / EDA / PS at PS / TGDDM compositions of 2/98, 6/94 and 8/92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). Similar behavior was measured for all ternary systems with two degradation steps that are similar to those without polystyrene, as illustrated in Figure 7. The first step was attributed to weight loss of volatile substances, beginning at 88°C, 94°C and 99°C, and ending at approximately 165°C, 183°C and 183°C, respectively. The second step was initiated at 292°C, 274°C and 254°C, and was completed at 513°C, 516°C and 518°C. This high-temperature weight loss was attributed to decomposition of the IPNs. There was a slight decrease in thermal stability when the IPN contains more polystyrene.

Table 3 summarizes the thermogravimetric data for TGDDM / EDA / PS at PS / TGDDM compositions of 2/98, 6/94 and 8/92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%).

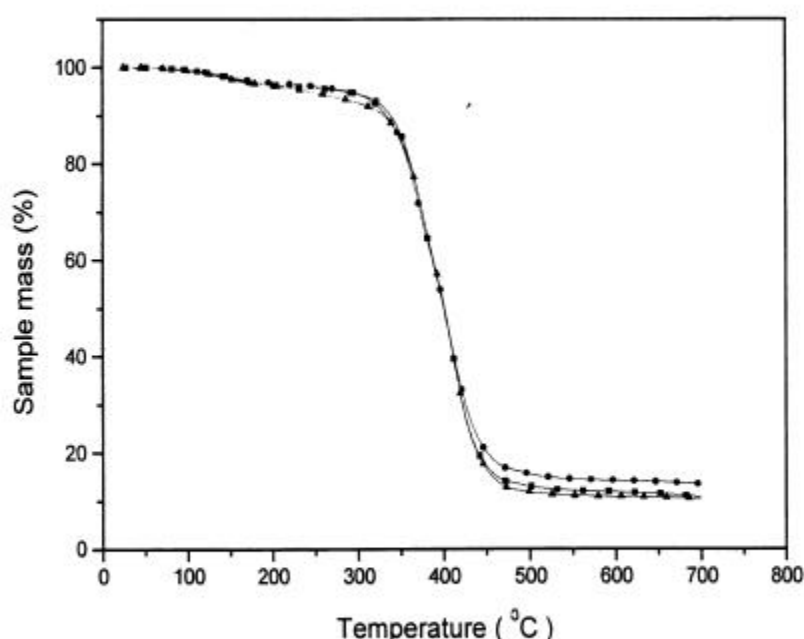


Fig. 9: Thermogravimetric curves of TGDDM / EDA / PS system.

Composition PS / TGDDM:

2 / 98 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %) (■);

6 / 94 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %) (●);

8 / 92 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %) (▲).

4.2.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Micrographs of the fracture surfaces of resins cured with EDA and TETA are shown in Figure 10. The micrograph for TGDDM / EDA revealed a smooth surface with some cavities that are probably due to bubble formation during homogenization of the reaction mixture. These voids are not associated with phase separation of this system (Figure 10.a). Figure 10.b does not reveal any phase-separated domains in TGDDM / TETA.

Figure 11 shows micrographs of IPNs based on TGDDM / EDA / PS at PS / TGDDM compositions of 2/98, 6/94 and 8/92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). The surface morphologies are similar to those of TGDDM / EDA. The micrographs in Figure 11 reveal surfaces that are smooth and delaminated. As the PS content increases, small granules become dispersed in the continuous resin phase. This may be evidence of phase separation in the

Table 3
Thermogravimetric analysis measurements. TGDDM / EDA / PS system.

Composition PS/ TGDDM	1 st step of degradation				2 nd step of degradation			
	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _r (°C)	Weight loss (%)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _r (°C)	Weight loss (%)
2 / 98	88.2	132.9	165.1	3.12	291.6	395.5	512.9	82.23
6 / 94	93.9	135.8	183.0	2.52	274.3	394.0	515.6	80.62
8 / 92	98.7	135.7	182.9	2.74	254.4	397.8	517.9	83.20

T_i, initial degradation temperature;

T_r, final degradation temperature;

T_{max}, temperature at which the maximum rate of thermal degradation occurs.

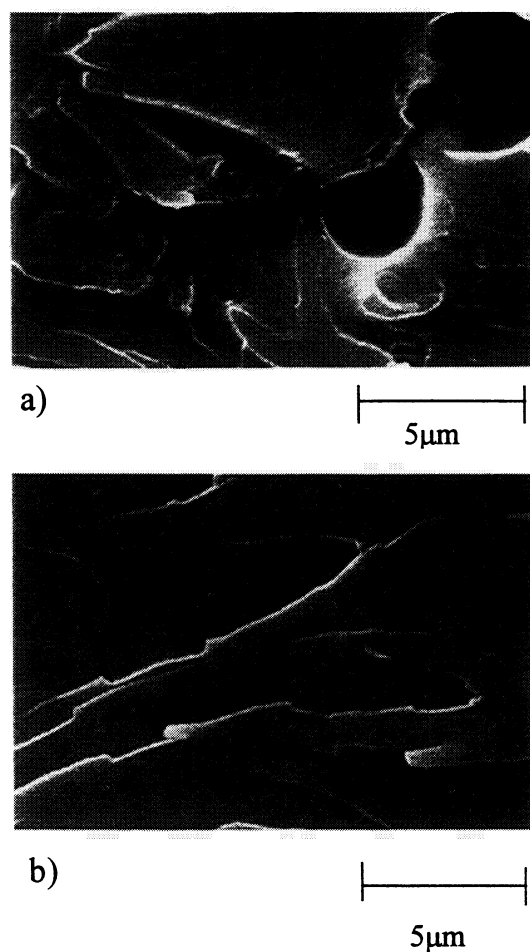
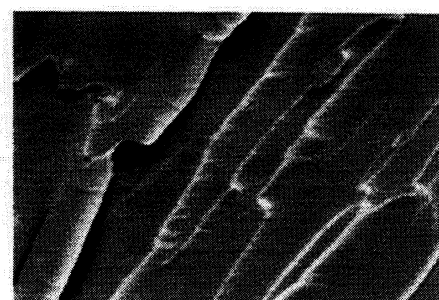


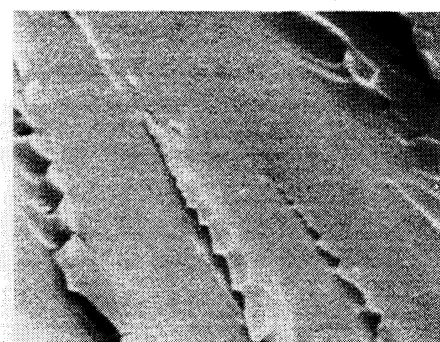
Fig. 10: SEM micrographs (4000X).
a) TGDDM cured with EDA; b) TGDDM cured with TETA.

systems, which becomes more obvious at a maximum PS / TGDDM composition of 8/92 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %), Figure 11c.

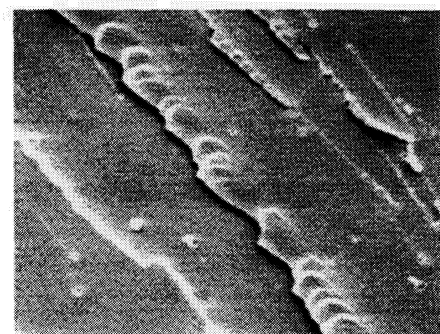
Figures 12.a and 12.b show small agglomerates dispersed in the continuous resin phase of TGDDM / EDA / PS at PS / TGDDM composition of 10/90 and 20/80 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). These domains are due to the presence of PS, based on comparison with the micrographs in Figure 10. The agglomerated phase becomes more compact and dense at a PS / TGDDM composition of 30 / 70 (styrene wt. % / epoxy resin wt.%). In Figure 12.c, this granular phase seems to be continuous.



a) 



b) 



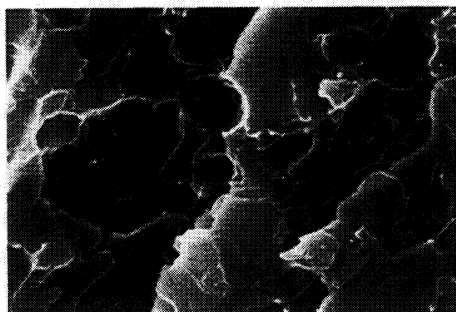
c) 

Fig. 11: SEM micrographs of TGDDM / EDA / PS system (4000X).
Composition PS / TGDDM:
a) 2 / 98 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%); b) 6 / 94 (styrene wt.%/epoxy resin wt.%); c) 8 / 92 (styrene wt. % / epoxy resin wt.%).



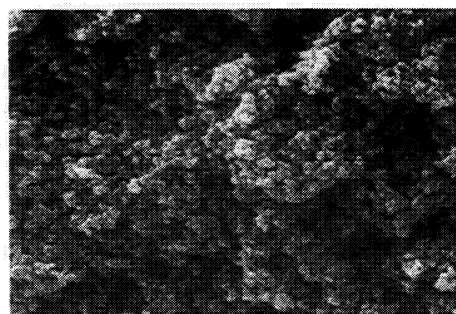
a)

5μm



b)

5μm



c)

5μm

Fig. 12: SEM micrographs of TGDDM / EDA / PS system (4000X). Composition PS / TGDDM: a) 10 / 90 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %); b) 20 / 80 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %); c) 30 / 70 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %)

Micrographs of TGDDM / TETA / PS at PS / TGDDM compositions of 10/90 and 20/80 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%) reveal a uniform phase distribution of agglomerates compared to the TGDDM / EDA / PS system at the same PS / TGDDM composition (Figures 13.a and 13.b). A different result for the system at 30/70 PS / TGDDM composition (styrene wt.% / epoxy resin wt.%) is shown in Figure 13c. It seems to be a pseudo-homogeneous material due to the smaller domain sizes. Hence, a comparison of micrographs in Figures 12 and 13 suggests that the curing agent (EDA or TETA) has a strong effect on IPN morphology.

4.2.4. Mechanical Properties

The mechanical properties of TGDDM / EDA / PS were investigated at PS / TGDDM compositions of 2/98, 6/94 and 8/92 (styrene wt.% / epoxy resin wt.%). At these compositions, the IPNs exhibited more uniform morphology and the mechanical measurements were more reproducible.

Figure 14 shows the mechanical behavior of TGDDM / EDA / PS, prepared under vacuum at 50°C for 24 hours, and tested at ambient temperatures. All samples yield the same order of magnitude of Young's modulus (ca. 800 MN/m²), in Figure 14.a, similar toughness measurements (ca. 1.5 MN/m²) in Figure 14.b and comparable ultimate tensile strength (ca. 40 MN/m²) in Figure 14.c. The presence of PS in these IPNs does not have a significant effect on the mechanical properties in low PS / TGDDM compositions.

CONCLUSIONS

The synthesis of pseudo-IPNs based on the epoxy resin (TGDDM) using different curing agents (EDA or TETA) and PS as the second polymer was supported by spectroscopic measurements. The materials show more uniform morphologies at higher PS contents when TETA is employed as the curing agent.

Both PS and the curing agent (EDA or TETA) have a strong effect on the phase behavior of these materials. The reactivity of EDA vs. TETA influences the synthesis of these IPNs. Materials that were synthesized more slowly (i.e., TGDDM / TETA / PS) showed more uniform phase morphology at higher PS contents. At lower PS contents, reactivity differences due to EDA vs. TETA do not affect the IPN morphology.

The thermal stability of TGDDM / TETA / PS is approximately the same as that of the TGDDM / EDA / PS system.

The mechanical properties of all these IPNs are very similar.

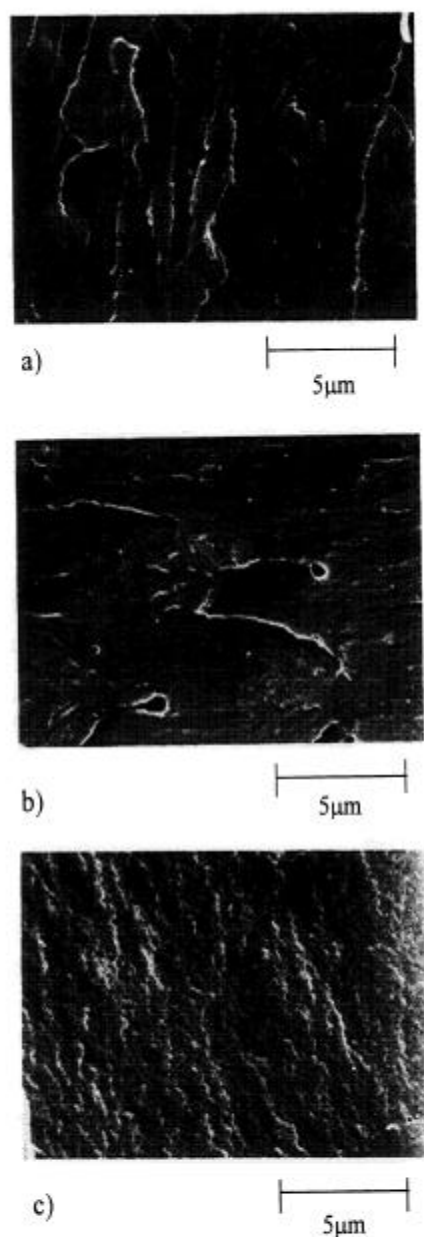


Fig. 13: SEM micrographs TGDDM / TETA / PS system (4000X). Composition PS / TGDDM: a) 10 / 90 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %); b) 20 / 80 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %); c) 30 / 70 (styrene wt. % / epoxy resin wt. %).

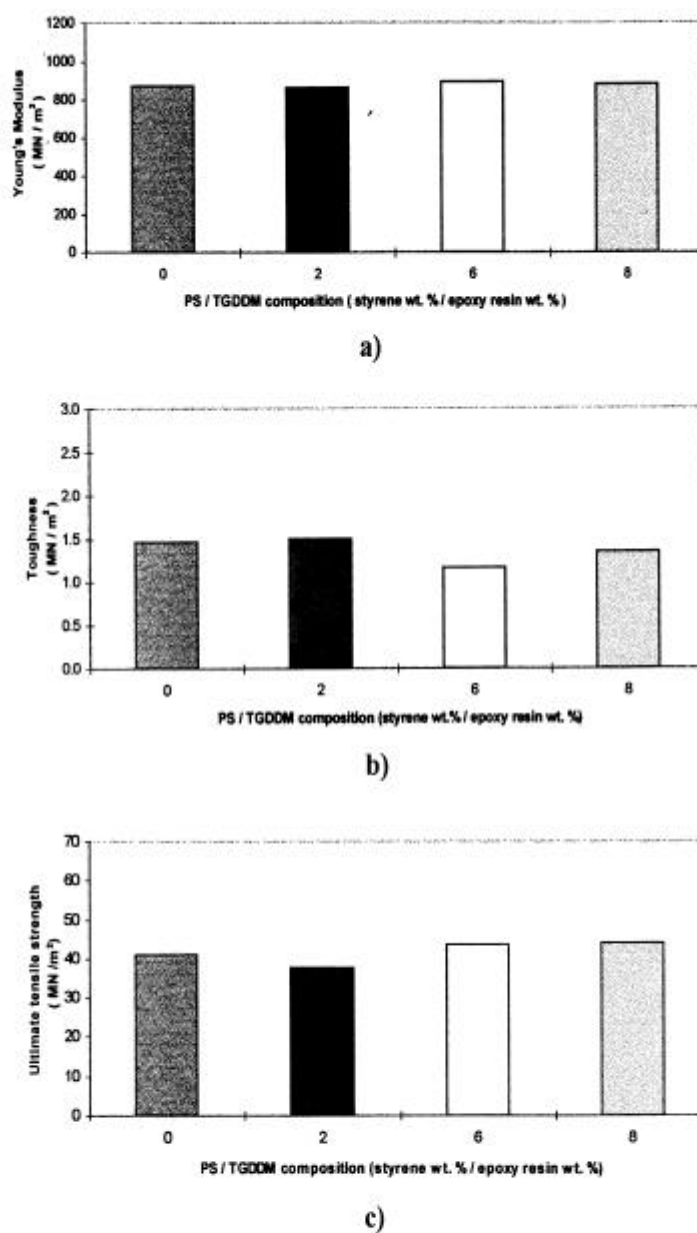


Fig. 14: Mechanical properties of TGDDM / EDA / PS system. a) Young's modulus vs PS / TGDDM composition; b) toughness vs PS / TGDDM composition; c) ultimate tensile strength vs PS / TGDDM composition.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Dr. Izo Milton Zani, Department of Stomatology, Federal University of Santa Catarina (UFSC) for encouragement of this work. This work was supported by the Brazilian CAPES Agency.

REFERENCES

1. J.R. Millar, *J. Chem. Soc.*, **1**, 1311-1317 (1960).
2. R.E. Touhsaent, D.A. Thomas and L.H. Sperling, *J. Polym. Sci. Symp.*, **46**, 175-190 (1974).
3. E.F. Cassidy, H.X. Xiao, K.C. Frisch and H.L. Frisch, *J. Polym. Sci.*, **22**, 2667-2683 (1984).
4. B. Das, D. Chakabarty, A.K. Hajra and S. Sinha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1491-1496 (1994).
5. B. Das, D. Chakabarty and A.K. Hajra, *Eur. Polym. J.*, **11**, 1269-1276 (1994).
6. M.C. Lee, T.H. Ho and C. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 217-225 (1996).
7. A. Udagawa, F. Sakurai and T. Takahashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1861-1867 (1991).
8. M. Shimbo, M. Ochio and Y. Shigeta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2265-2277 (1981).
9. N. Tanaka, T. Lijima, W. Fukuda and M. Tomoi, *Polymer International*, **42**, 95-106 (1997).
10. L. Ying, and J. Mao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2059-2063 (1996).
11. S.P. Lu, H.X. Xiao, & K.C. Frisch, *Polymers for Advanced Technologies*, **7**, 323-328 (1996).
12. S. Tan, D. Zhang and E. Zou, *Polymer Networks Blends*, **6**(2), 91-94 (1996).
13. M. Lee, T. Ho and C. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 217-225 (1996).
14. S. Tan, D. Zhang and E. Zou, *Polymer International*, **42**, 90-94 (1997).
15. N.B. Colthup and L.H. Daly, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Academic Press, N.Y, 1975.

Pseudo-interpenetrating Polymer Networks Based on Tetrafunctional Epoxy Resins and Poly(methyl methacrylate)

Robério Marcos Alcântara,¹ Alfredo Tibúrcio Nunes Pires,¹ Glaucione Gomes de Barros,² Laurence A. Belfiore³

¹Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil

²Chemistry Institute, Brasília University, 70919-970, Brasília, Brazil

³Polymer Physics and Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Colorado State University, Fort Collins, Colorado 80523

Received 17 August 2002; accepted 14 November 2002

ABSTRACT: Pseudo-interpenetrating polymer networks (p-IPNs) of an epoxy resin and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were synthesized simultaneously. Methyl methacrylate (MMA) was polymerized with benzoyl peroxide in the presence of an oligomeric epoxy resin, which contained stoichiometric amounts of either a tetrafunctional [i.e., ethylenediamine (EDA)] or hexafunctional [i.e., triethylenetetramine (TETA)] crosslinking agent. The resulting materials would be useful for aerospace, automotive, medical, and dental applications. The structure of the epoxy resin (i.e., tetraglycidyl 4,4'-diamine diphenyl methane) was confirmed by elemental analysis and IR and NMR spectroscopies. The thermal, mechanical, and kinetic behaviors of the polymeric networks produced from this oligomeric epoxy resin and the p-IPNs of this crosslinked epoxy with linear PMMA were compared. Time-resolved IR spectroscopy of the cyclic ether group in the epoxy at 906 cm⁻¹ revealed kinetic information between 40 and 80°C for a complex reaction scheme. In the absence of MMA, the asymptotic final conversion of epoxide groups was achieved after (1) 60 min of chemical crosslinking at 50°C and (2) 30 min of crosslinking at 80°C with tetrafunctional EDA. In the pres-

ence of 10 wt % MMA, asymptotic final conversions of the epoxide group were achieved after (1) 150 min at 40°C, (2) 80 min at 50°C, and (3) 30 min at 80°C. In agreement with other kinetic studies based on the same epoxy resin but different crosslinking agents, these solvent-free polymerizations were diffusion-controlled during the later stages of chemical crosslinking because the apparent reaction order was very close to unity, via an unsteady state batch reactor model with lumped-parameter kinetics. The thermal expansion coefficients of the crosslinked epoxy resin increased at higher concentrations of PMMA, but hexafunctional TETA produced a higher crosslink density and reduced the thermal expansion relative to the same networks and p-IPNs prepared with tetrafunctional EDA. Elastic modulus, fracture stress, and toughness increased synergistically when the epoxy resin was crosslinked with EDA at 40°C in the presence of 10 wt % MMA. This p-IPN exhibited minimal shrinkage, on the order of 0.15%, during the actual polymerization. © 2003 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 89: 1858–1868, 2003

Key words: diffusion; crosslinking; kinetics; thermal properties; mechanical properties

INTRODUCTION

Pseudo-interpenetrating polymers are produced from at least two different components, yielding an intricate network of dissimilar entangled chains. Permanent entanglements occur when one component is crosslinked or synthesized in the presence of the other one and physical separation is not allowed.^{1–4} This is one of the very few routes for mixing linear polymers and crosslinked polymers on a molecule-for-molecule basis. Although pseudo-interpenetrating polymer networks (p-IPNs) can be classified as immiscible poly-

mer blends,⁴ the simultaneous polymerization of one component and crosslinking of the other component promote phase continuity.^{5–9} These complex networks might exhibit synergistic thermophysical properties.^{7,10,11} Among the various classes of thermosetting polymers, epoxy resins are some of the most important matrices used for high-performance composites, adhesion, lamination, casting, fiber reinforcement, and electronic encapsulation because of their excellent mechanical and thermal properties. However, brittleness, shrinkage, and high levels of moisture absorption represent a few of the physical properties of epoxies that limit their usefulness in general.^{12–15} The chemistry of modern dental fillings is based on bulky methacrylate monomers, which polymerize by a free-radical mechanism and contain a significant fraction of finely dispersed ceramics.¹⁶ The thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) (PMMA) composites are important because these potential dental

Correspondence to: L. A. Belfiore (belfiore@engr.colostate.edu).

Contract grant sponsor: Brazilian Agency, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível (CAPES).

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 89, 1858–1868 (2003)
© 2003 Wiley Periodicals, Inc.

materials are subject to temperature variations, which might cause them to expand, contract, or experience dimensional distortions during the polymerization process.¹⁷ The primary objectives of this research investigation were to (1) prepare simultaneous p-IPNs from tetraglycidyl 4,4'-diamine diphenyl methane (TGDDM) and methyl methacrylate (MMA), (2) use high-temperature IR spectroscopy to investigate their solvent-free polymerization kinetics, and (3) identify conditions that yielded attractive dental materials based on the considerations of morphology and thermomechanical properties. Similar p-IPNs based on polystyrene with the same epoxy resin, TGDDM, crosslinked with either ethylenediamine (EDA) or triethylenetetramine (TETA), were reported in a previous study.¹⁸ Recently, interpenetrating polymer networks (IPNs) have been developed from poly-(amidoamine-organosilicon) copolymeric dendrimers with an EDA core and an organosilicon exterior.¹⁹ The second component is either crosslinked PMMA or cellulose acetobutyrate.¹⁹ These dendrimer-based IPNs form coordination complexes with Cu(II) in methanol.

EXPERIMENTAL

Materials

The epoxy resin TGDDM (Araldite MY720) was supplied by Ciba (Tarrytown, NY) and was used as received. MMA, EDA, TETA, and benzoyl peroxide were purchased from Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI). All of the reagents were used without further purification.

Chemical characterization of the epoxy resin

Ambient-temperature IR and NMR spectroscopies were used¹⁸ to verify the presence of important functional groups in the epoxy resin, TGDDM. Vibrational absorptions at 1190 and 1512 cm^{-1} were attributed to C=C stretching of the epoxy's aromatic ring. IR signals at 906 and 1250 cm^{-1} corresponded to symmetric and antisymmetric deformations of the epoxide group (i.e., cyclic ether), respectively. High-resolution liquid-state ^1H -NMR at 250 MHz identified the presence of epoxide, glycidyl, aromatic, and methylene groups. Elemental analysis of the epoxy resin yielded the following results: 70.3% carbon, 15.8% oxygen, 7.3% hydrogen, and 6.6% nitrogen.¹⁸ These data from elemental analysis suggested the molecular formula $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ and agreed with predictions based on the chemical structure of TGDDM to within 4% (e.g., 15.8% actual vs. 15.2% predicted for oxygen), possibly because of absorbed moisture.

Synthesis of polymer networks and simultaneous p-IPNs based on the TGDDM epoxy resin

TGDDM was mixed with either EDA or TETA in stoichiometric proportions to prepare crosslinked networks. These mixtures were stirred at ambient temperature and polymerized under a vacuum at temperatures between 40 and 80°C. In a separate flask, p-IPNs were synthesized by the addition of MMA and 2 g of benzoyl peroxide per 100 mL of MMA to the epoxy resin at compositions of 10/90, 20/80, and 30/70 (i.e., MMA/TGDDM w/w), followed by the addition of stoichiometric amounts of either EDA or TETA with respect to TGDDM. These mixtures were stirred at room temperature for 10 min. Then, polymerization and crosslinking occurred for at least 12 h at temperatures between 40 and 80°C.

Physical characterization of networks and p-IPNs

IR spectroscopy

IR spectra were obtained on a Galaxy series model 5020 FTIR from Mattson Instruments (Madison, WI). Samples were deposited on KBr crystals, and spectra were recorded at various times during kinetic studies. A heated transmission cell for solid films from Thermo Nicolet (model HT-32; Madison, WI) provided high-temperature capabilities within the sample chamber for kinetic studies. Temperature control was accomplished via a Eurotherm 818P15 programmable microprocessor (Leesburg, VA) with an accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$. We generated each spectrum by signal averaging 16 interferograms at a resolution of 1 cm^{-1} , and a triangular apodization smoothing function was used before Fourier transformation. The spectrometer exhibited a signal-to-noise ratio of approximately 300 at ambient temperature, on the basis of four scans at 2- cm^{-1} resolution, with a thin polystyrene film cast from tetrahydrofuran onto a KBr crystal. The signal-to-noise ratio was determined from peak-height measurements on the 1493- cm^{-1} signal of atactic polystyrene, which exhibits a full width at half-height of 6.3 wavenumbers.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal degradation measurements were obtained with a Shimadzu TGA-50 thermogravimetric analyzer (Columbia, MD) from 25 to 700°C at a heating rate of 10°C/min. Sample masses were between 8 and 10 mg. The flow rate of the helium purge gas was 50 mL/min.

Dilatometry

Linear coefficients of thermal expansion were obtained with a Shimadzu TMA-50 thermomechanical analyzer from 25 to 140°C at a heating rate of 10°C/

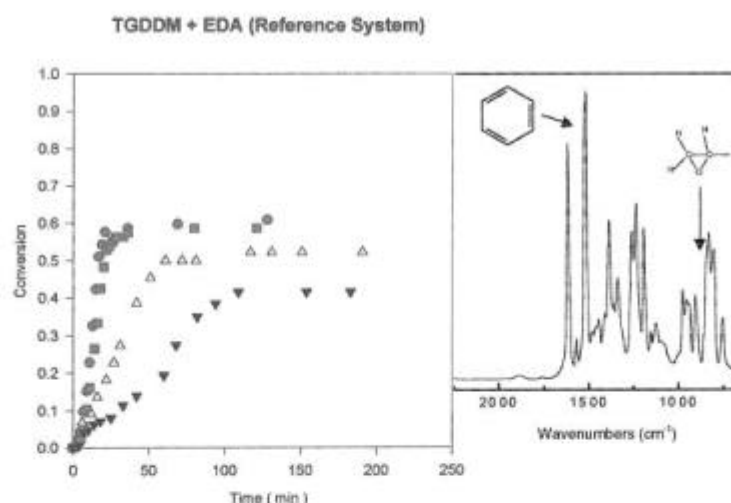


Figure 1 IR-determined time dependence of the fractional conversion of the epoxy groups in TGDDM that reacted with stoichiometric amounts of EDA at the following temperatures: (▼) 40, (△) 50, (■) 70, and (●) 80°C. MMA was not present in these crosslinked networks. The IR spectrum between 700 and 2250 cm^{-1} in the inset illustrates the symmetric deformation of cyclic ether groups at 906 cm^{-1} , which was used to calculate the fractional conversion of the epoxy during chemical crosslinking via eq. (1). The internal reference based on aromatic C=C stretching was identified at 1512 cm^{-1} .

min. Cylindrical samples had an initial diameter of 10 mm and an initial length of 12 mm (i.e., z direction). Free expansion of the sample was measured in the z direction.

Dimensional variations

Dimensional variations (i.e., shrinkage) that developed during crosslinking were measured at ambient temperature using a Zeiss ZMC550CA device with a precision of $\pm 2 \mu\text{m}$. Samples were polymerized under a vacuum for 24 h at 40°C and a pressure of 25 lb of force/in.² (i.e., 172 kPa) with a specially designed circular aluminum mold. The percentage contraction of the samples was calculated from the difference between the internal circumference of the aluminum mold and the external circumference of the sample. At least four measurements were obtained for each sample composition.

Mechanical properties

Engineering stress-strain measurements on dog-bone-shaped samples were performed at ambient temperature with an Instron model 8501 servohydraulic mechanical testing system (Canton, MA), equipped with pneumatic grips from Lloyd Instruments (Fareham, UK). The strain rate was 2.5 mm/min. A 100-N load cell was used for all stress-strain measurements. Samples were polymerized and molded between two Kapton-coated plates at (1) 40°C for 12 h or (2) 50°C for 24 h. The average sample thickness was 0.21 mm, and

the initial length of the ASTM D 638M dog-bone profile was 10 mm, with an initial width between 2.0 and 2.5 mm. At least five samples were tested at each composition. The modulus of elasticity and fracture stress were calculated using the original stress-strain data without smoothing. Toughness was calculated from the area under the stress-strain curve.

Scanning electron microscopy (SEM)

Topological features of the networks and p-IPNs were studied via SEM with a Philips model EX30 at an accelerating voltage of 20 kV. Samples were frozen in liquid nitrogen, fractured, mounted on a stub with silver paint, and coated with an approximate 90-Å layer of gold for 60 s in a Hummer V sputter coater (model SDC 050), operating at 40 mV.

RESULTS AND DISCUSSION

Variable-temperature IR kinetic studies

There are several references to the research literature with the following overlapping keywords: TGDDM, epoxy, networks, and kinetics.^{20–33} In this investigation, the symmetric deformation of the cyclic ether group at 906 cm^{-1} was used to monitor chemical crosslinking reactions involving TGDDM, whereas the aromatic C=C stretch at 1512 cm^{-1} in this tetrafunctional epoxy resin served as an internal reference for all of the samples. The IR signal of interest at 906 cm^{-1} and the internal reference at 1512 cm^{-1} are illustrated

in the inset of Figure 1. Significantly better resolution was obtained for the symmetric deformation of cyclic ether groups at 906 cm^{-1} relative to the antisymmetric deformation at 1250 cm^{-1} . Spectra were obtained over a time span of 200 min, and the fraction (α) of epoxy groups that reacted with tetrafunctional EDA was calculated from the net spectral absorbance at 906 cm^{-1} via Beer's law, as follows:

$$\alpha(t) = \frac{[\text{Absorbance}(t=0)]_{906\text{ cm}^{-1}} - [\text{Absorbance}(t)]_{906\text{ cm}^{-1}}}{[\text{Absorbance}(t=0)]_{906\text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

where t represents polymerization time.

Because the epoxide groups in TGDDM participate in several chemical reactions that constitute the formation of a network,²⁷⁻²⁹ α in eq. (1) represents the overall conversion based on all of the possible reactions that involve the cyclic ether. If kinetic rate expressions are formulated in terms of conversion, quantitatively, then one should introduce a different extent of reaction for each independent step in the mechanism so that the molar densities of all of the reactive species can be related to these extents of reaction. In some cases,³⁴ the conversion of the key limiting reactant is defined such that α approaches 100% if post-cure conditions are achieved. On the basis of spectral absorbance at 906 cm^{-1} and eq. (1), the complete conversion of the epoxy did not occur at the reaction temperatures that were investigated in this study. This is consistent with the results of a similar IR investigation of chemical crosslinking and network formation,²⁰ where nonstoichiometric amounts of TGDDM and *cis*-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride required rather high postcuring temperatures to reduce the concentration of excess unreacted epoxide groups. The time dependence of α is illustrated in Figure 1 for stoichiometric proportions of TGDDM and EDA at 40, 50, 70, and 80°C , where the asymptotic final conversion of epoxide groups ranged from 42% at the lowest temperature to 61% at the highest temperature. These IR-determined equilibria or final conversions of the epoxide group in TGDDM crosslinked via EDA (i.e., 42% at 40°C , 52% at 50°C , 59% at 70°C , and 61% at 80°C) were somewhat lower, yet more accurate, than that calculated at 40°C from kinetic measurements using isothermal and dynamic differential scanning calorimetry experiments with the same crosslinking agent (i.e., EDA).¹⁸ Figure 2 illustrates the time dependence of the fractional conversion of epoxide groups for TGDDM, EDA, and 10 wt % MMA at 40, 50, 70, and 80°C , where the temperature-independent equilibrium conversion of epoxide groups was about 55%. The rate of consumption of cyclic ether groups in TGDDM to yield a network structure (1) was approx-

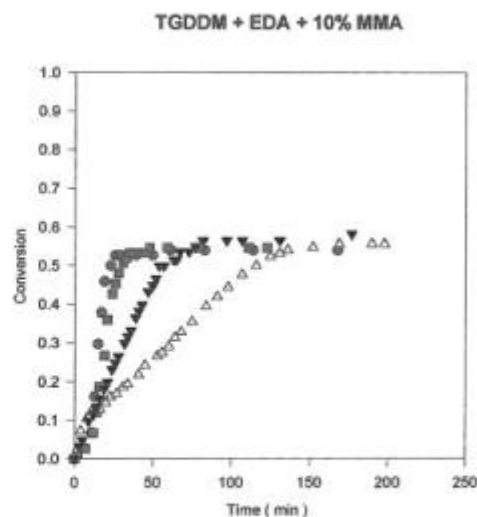


Figure 2 IR-determined time dependence of the fractional conversion of the epoxy groups in TGDDM that reacted with stoichiometric amounts of EDA in the presence of 10 wt % MMA. Isothermal experiments were performed at the following temperatures: (Δ) 40°C , (∇) 50°C , (\blacksquare) 70°C , and (\bullet) 80°C .

imately independent of the concentration of epoxide groups at low conversion, indicative of zeroth-order kinetics, and (2) increased at a higher temperature on the basis of the slopes of the curves in Figure 1 without MMA, and in Figure 2 with 10 wt % MMA. There are at least three chemical reactions that involve the epoxide group and EDA³⁴ to yield a polymeric network in the absence of MMA. These reactions are discussed in the next section. Because each step requires an unreacted epoxide group in TGDDM and complete conversion of the cyclic ether does not occur based on long-time IR data at 906 cm^{-1} , the following unsteady state lumped-parameter kinetic model was used to analyze the transient IR results during the later stages of the crosslinking reactions:

$$-\frac{dC_{\text{epoxy}}}{dt} = k_n(T)(C_{\text{epoxy}} - C_{\text{equilibrium}})^n \quad (2)$$

where C_{epoxy} is the concentration of epoxide groups at time t , $C_{\text{equilibrium}}$ represents the epoxy concentration at infinite time, n is the apparent order of the overall crosslinking reaction, and $k_n(T)$ is a temperature-dependent n th-order kinetic rate constant with dimensions of $(\text{volume/mole})^{n-1}/\text{time}$. Beer's law was used to relate the net spectral absorbance (A) and concentration (C) via the molar absorption coefficient (ϵ) and path length (δ). Then, the unsteady state kinetic model, given by eq. (2), was re-expressed in terms of the time dependence of the cyclic ether absorbance at 906 cm^{-1} :

TABLE I
Temperature Dependence of IR Kinetic Parameters
During the Later Stages of the Crosslinking Reactions
for Stoichiometric Amounts of TGDDM and EDA
With and Without MMA

Material	Temperature (°C)	n	λ (min)
TGDDM/EDA	50	0.82	1.3×10^2
	70	0.90	8.1×10^1
	80	0.95	6.6×10^1
TGDDM/EDA/10% MMA	50	0.88	1.8×10^2
	70	0.91	1.3×10^2
	80	0.94	1.1×10^2

$$-\frac{d}{dt}A_{906\text{ cm}^{-1}} = \frac{(A_{906\text{ cm}^{-1}} - A_{906\text{ cm}^{-1},\text{equilibrium}})^n}{\lambda(T)} \quad (3)$$

where the temperature-dependent characteristic chemical reaction time constant (λ) for n th-order irreversible kinetics is defined by

$$\lambda(T) = \frac{(\varepsilon\delta)^{n-1}}{k_n(T)} \quad (4)$$

We used a similar strategy to analyze transient IR data for TGDDM and EDA in the presence of MMA. Ambient-temperature spectroscopic evidence that the vinyl monomer polymerized to yield PMMA interspersed within the network produced by TGDDM and EDA was obtained from the carbonyl stretching vibration in the ester functional group, whose superficial absorption peak shifted from 1722 cm^{-1} in MMA to 1727 cm^{-1} in PMMA after 3 h under polymerization conditions.³⁵ There was also a significant decrease in the carbon-carbon double-bond stretching vibration at 1639 cm^{-1} as the vinyl monomer was converted to linear polymer.³⁵ Because MMA was not the major component in these p-IPNs and the C=C stretch at 1639 cm^{-1} was rather weak and not completely resolved, we evaluated the effect of MMA on the kinetics of network formation by focusing on the cyclic ether deformation at 906 cm^{-1} . Transient analysis of this IR signal in TGDDM was based on a linear least-squares regression of the logarithmic form of eq. (3), which yields a slope of n and an intercept given by $-\ln[\lambda(T)]$. These parameters (n and λ) are summarized in Table I during the later stages of the crosslinking reactions at temperatures between 50 and 80°C for TGDDM and EDA, with and without MMA. For each case summarized in Table I, an apparent reaction order close to unity suggested that these solvent-free polymerizations were diffusion-controlled as networks and p-IPNs were produced with characteristic time constants between 66 and 180 min that (1) decreased at higher temperature and (2) increased when 10 wt % MMA was present. An increase in λ , or a

decrease in the apparent kinetic rate constant for the formation of the epoxy network in the presence of MMA, is consistent with a sterically hindered environment due to the mutual entanglement of dissimilar chains.³⁴ A diffusion-controlled mechanism was used to model crosslinking kinetics during the later stages of the reaction between TGDDM and an aromatic amine crosslinking agent in the presence of bisphenol-A polycarbonate.²¹ Furthermore, calorimetric studies of the crosslinking kinetics²² of TGDDM and 4,4'-diaminodiphenylsulfone in blends with bisphenol-A polycarbonate yielded simple n th-order rate laws with values of n between 1.2 and 1.5.

The multiple reaction scheme presented in the next section reveals that the consumption of cyclic ether groups in TGDDM should have followed second-order kinetics if diffusion were not an intruder during the later stages of these solvent-free polymerizations with either tetrafunctional EDA or hexafunctional TETA. The temperature dependencies of λ and $k_n(T)$ follow an Arrhenius model. As suggested by eq. (4), λ decreases and $k_n(T)$ increases at higher temperatures. Because the empirical reaction order n exhibits weak dependence on temperature, it was not possible to analyze $\ln k_n$ versus reciprocal absolute temperature and extract an overall activation energy because the units of k_n depend on the value of n . However, the characteristic time constant for a chemical reaction, given by eq. (4), always has dimensions of time. On the basis of the data in Table I, activation energies between 50 and 80°C were calculated from the slope of $\ln \lambda$ versus $1/T$, multiplied by the gas constant. Rather low apparent activation energies of 5.0 kcal/mol without MMA and 3.4 kcal/mol in the presence of MMA were determined from the lumped-parameter kinetic analysis described previously.

Complex reaction mechanism of network formation

Figure 3 provides a schematic representation of network formation via the chemical crosslinking of TGDDM with either EDA or TETA. A sequence of three elementary steps is outlined in this section to describe the generic formation of a network based on TGDDM and multifunctional amines.^{34,36–38} As mentioned previously, analysis based on conversion usually requires a different extent of reaction for each independent step in a multiple-reaction sequence, unless α is defined in terms of all of the reactions that involve the key component. It is not possible to relate the molar density of any other species besides the epoxy to overall conversion α unless that species participates in the same reactions with the same stoichiometric coefficients as the key component. The unsteady-state batch reactor model described below in equations (5) through (10) was formulated in terms of molar densities, not conversion or extents of reaction. The following notation

of low concentrations of MMA (~10 wt %) did not introduce cavities or voids that might have degraded the mechanical properties of these pseudo-interpenetrating systems that were crosslinked with either EDA or TETA.

CONCLUSIONS

Simultaneous p-IPNs based on TGDDM and PMMA were prepared at temperatures between 40 and 80°C with tetrafunctional EDA or hexafunctional TETA as the crosslinking agent. Ambient-temperature IR spectroscopy identified the presence of PMMA in these p-IPNs via the carbonyl stretch near 1725 cm⁻¹, which shifted to a slightly higher vibrational frequency on polymerization of the vinyl monomer. High-temperature transient IR experiments focused on symmetric deformations of the cyclic ether group in the epoxy resin at 906 cm⁻¹ to investigate crosslinking kinetics with and without MMA. A simplified batch reactor model was introduced to analyze lumped-parameter kinetics for a rather complex reaction scheme. Apparent reaction orders close to unity suggested that these solvent-free polymerizations could have been diffusion-controlled during the later stages of chemical crosslinking, but zeroth-order kinetics were more appropriate to describe the consumption of cyclic ether groups at low conversion. The thermal expansion coefficients of these p-IPNs increased at higher concentrations of MMA, but the hexafunctional crosslinking agent TETA caused a reduction in thermal expansion relative to the same networks and p-IPNs crosslinked with tetrafunctional EDA. Neither the crosslinking agent nor the vinyl monomer had much of an effect on shrinkage, which was on the order of 0.15%, when less than 30 wt % MMA is present. Ambient-temperature mechanical properties were enhanced synergistically when p-IPNs crosslinked with either EDA or TETA contained 10 wt % MMA. On the basis of the experiments that were performed, the largest increases in elastic modulus (54%), fracture stress (44%), and toughness (150%) occurred when TGDDM was crosslinked with EDA at 40°C for 12 h in the presence of 10 wt % MMA. In addition to the attractive mechanical response of TGDDM/EDA with 10 wt % MMA for various applications, minimal shrinkage occurred under the actual polymerization conditions at 40°C.

The authors thank Izo Milton Zani, Department of Stomatology, Federal University of Santa Catarina, for the encouragement and motivation to complete this study

References

1. Frisch, H. L.; Frisch, K. C.; Klempner, D. *Pure Appl Chem* 1981, 53, 1557.
2. Cassidy, E. F.; Xiao, H. X.; Frisch, K. C.; Frisch, H. L. *J Polym Sci* 1984, 22, 2667.
3. Mishra, V.; Sperling, L. H. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1996, 34, 883.
4. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: New York, 2001; p 143.
5. Das, B.; Chakabarty, D.; Hajra, A. K.; Sinha, S. *J Appl Polym Sci* 1994, 53, 1491.
6. Das, B.; Chakabarty, D.; Hajra, A. K. *Eur Polym J* 1994, 11, 1269.
7. Lee, M. C.; Ho, T. H.; Wang, C. S. *J Appl Polym Sci* 1996, 62, 217.
8. Udagawa, A.; Sakurai, F.; Takahashi, T. *J Appl Polym Sci* 1991, 42, 1861.
9. Shimbo, M.; Ochio, M.; Shigeta, Y. *J Appl Polym Sci* 1981, 26, 2265.
10. Tan, S. S.; Zhang, D. H.; Zou, E. L. *Polym Networks Blends* 1996, 6, 91.
11. Tan, S.; Zhang, D.; Zou, E. *Polym Int* 1997, 42, 90.
12. Tanaka, N.; Lijima, T.; Fukuda, W.; Tomoi, M. *Polym Int* 1997, 42, 95.
13. Ying, L.; Mao, J. *J Appl Polym Sci* 1996, 61, 2059.
14. Lu, S. P.; Xiao, H. X.; Frisch, K. C. *Polym Adv Technol* 1996, 7, 323.
15. Baidak, A. A.; LieGeois, J. M.; Sperling, L. H. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997, 35, 1973.
16. Nicholson, J. W.; Anstice, H. M. *J Chem Educ* 1999, 76, 1497.
17. Usanmaz, A.; Turker, F.; Dogan, A.; Akkas, N. *J Appl Polym Sci* 1998, 69, 1409.
18. Alcântara, R. M.; Pires, A. T. N.; Belfiore, L. A.; de Barros, G. G. *J Polym Eng* 2001, 21, 319.
19. Vidal, F.; Hémonic, I.; Teyssié, D.; Boileau, S.; Reeves, S. D.; Dvornic, P. R.; Owen, M. J. *Polym Prepr* 2001, 42, 128.
20. Guerrero, P.; DelaCaba, K.; Valea, A.; Corcuera, M. A.; Mondragon, I. *Polymer* 1996, 37, 2195.
21. Su, C. C.; Woo, E. M. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997, 35, 2141.
22. Su, C. C.; Kuo, J. F.; Woo, E. M. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1995, 33, 2235.
23. Hsieh, H. K.; Su, C. C.; Woo, E. M. *Polymer* 1998, 39, 2175.
24. Pyun, E.; Sung, C. S. *P. Macromolecules* 1991, 24, 855.
25. Matejka, L.; Dusek, K. *Polymer* 1991, 32, 3195.
26. Johncock, P.; Cunliffe, A. V. *Polymer* 1992, 33, 2392.
27. St. John, N. A.; George, G. A. *Polymer* 1992, 33, 2679.
28. Debakker, C. J.; George, G. A.; St. John, N. A.; Fredericks, P. M. *Spectrochim Acta A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 1993, 49, 739.
29. St. John, N. A.; George, G. A. *Prog Polym Sci* 1994, 19, 755.
30. Levchik, S. V.; Camino, G.; Luda, M. P.; Costa, L.; Costes, B.; Henry, Y.; Muller, G.; Morel, E. *Polym Degrad Stab* 1995, 48, 359.
31. Siddarmaiah; Jagadeesh, K. S. *J Polym Mater* 1996, 13, 223.
32. Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. *J Appl Polym Sci* 1997, 64, 157.
33. Dispenza, C.; Carter, J. T.; McGrail, P. T.; Spadaro, G. *Polym Eng Sci* 2001, 41, 1486.
34. Lin, M. S.; Jeng, K. T.; Huang, K. Y.; Shih, Y. F. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1993, 31, 3317.
35. Kaczmarczyk, B.; Morejko-Buz, B.; Stolarzewicz, A. *Fresenius J Anal Chem* 2001, 370, 899.
36. King, J. J.; Bell, J. P. In *Epoxy Resin Chemistry*; Bauer, R. S., Ed.; ACS Symposium Series 114; American Chemical Society: Washington, DC, 1979; p 223.
37. Mijovic, J.; Kim, J.; Slaby, J. *J Appl Polym Sci* 1984, 29, 1449.
38. Moroni, O. A.; Mijovic, J.; Pearce, E. M.; Foun, C. C. *J Appl Polym Sci* 1986, 32, 3761.
39. Kroschwitz, J. I. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Wiley: New York, 1990.
40. Klempner, D.; Sperling, L. H.; Utracki, L. A. *Interpenetrating Polymer Networks; Advances in Chemistry Series 239*; American Chemical Society: Washington DC, 1994.

A New Manner of Performing Dilatometric Measurements of the Thermal Expansion Coefficient of Polymeric Materials

Robério M. Alcântara,¹ Erik M. Jndra,² and Laurence A. Belfiore,²

¹ Chemistry Department, Federal University of Santa Catarina,
88040-900, Florianópolis, SC, Brazil,

² Polymer Physics & Engineering Laboratory, Department of Chemical
Engineering, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, USA 80523

ABSTRACT

Thermal expansion coefficients were measured using a simple and efficient apparatus. The values of experimental calibration curves for a non-solvent dilatometer were compared with values reported in the literature. Polymer thermal expansion coefficients were calculated using two equations derived from the principle of linear additivity of volume, and the values obtained are in agreement with reported in the literature. These new procedures, used in combination with the modified dilatometer, may be used to determine measurements of thermal expansion.

Key words: dilatometry; dilatometer; thermal expansion coefficient

Introduction

Within the last few decades, there has been a marked, exponential growth in the production and development of new polymeric materials, having numerous technological applications. Following this remarkable growth, the characterization of the physical properties of new materials has fulfilled a role

of extreme importance in the applicability of these materials. In these times, the use of simple, efficient and cost-effective methods evokes the interest of various researchers, mainly related to elevated costs stemming from the utilization of more sophisticated equipment for the characterization of physical properties.

Within the scope of diverse techniques available for the characterization of physical properties of materials, the dilatometer has offered a relevant contribution based on its ability to measure structural modifications, which cause different values of thermal expansion coefficient, and thermal transitions such as T_g , a discontinuity in the coefficient of expansion^{1,2}.

Thermal expansion is commonly measured in one of two ways: by a static or a dynamic procedure. In the static procedure, the temperature of the material under investigation equilibrates after a certain interval of time, and the variation of the length of the sample, which takes place during the passage from one temperature to another, is measured successively. In the dynamic procedure, the temperature of the sample is varied continuously, and indirect observations in the variation of the length of the sample are made simultaneously. The dynamic procedure is less cumbersome than the static method, however, the temperature within the sample may not be uniform, and, thereby, results obtained may not be very accurate unless the heating or cooling rate is very slow³. The dynamic method has the added advantage that observations can be made through phase transformations, if any, occurring in the sample^{2,3}. All of the thermal expansion experiments performed in this work employed the dynamic procedure, which will be discussed in detail.

The principal objectives of these annotations notebook were (i) to describe an experimental procedure used to determine thermal expansion

coefficients of anisotropic polymers, and (ii) evaluate the values obtained for these polymeric materials by means of two equations derived from the principle of linear additivity of volume, as well as, (iii) to compare them with values found in the literature.

Experimental Procedures

Materials

Thermal expansion coefficients, for non - solvent and polymer, were measured using a dilatometer that was made by modifying a specific gravity bottle. The stopper from a 10 mL Guy - Lussac type specific gravity bottle was fused to a 0.2 mL KIMAX - 51 pipet. The pipet was purchased from Kimble Glass Inc., and is classified as Serological, Kahan, Color - Coded, with a SAFE - GARD Tempered Tip. The apparatus and method are simple to set up as shown in Figure 1.

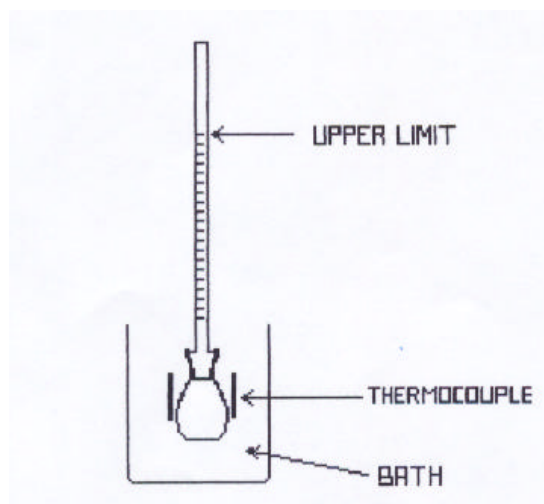


Figure 1. Modified device designed for the determination of thermal expansion coefficients.

Measurements**Thermal expansion Coefficient**

For calibration of the dilatometer, a liquid (glycerol) with a known thermal expansion coefficient was used to fill the glass bulb and part of the glass capillary. Then its value was calculated experimentally. The dilatometer was immersed in a controlled temperature bath (a heated glycerol bath), where the temperature was allowed to equilibrate. The heat source for the glycerol bath was then turned off and the non-solvent was allowed to cool gradually. The volume of the non-solvent was recorded each time the temperature dropped one degree. The temperature range of the experiments was between 30 and 65 °C, and measurements were taken during cooling, instead of heating, keeping the temperature variation very low. The readable upper limit was 60 °C. At this point, the glycerol level drops below upper limit (Figure 1) and into the calibrated portion of the pipet. A temperature of 30 °C was the lower limit. At this temperature, the driving force to reach ambient temperature starts to diminish enough as to have the coefficient of thermal expansion beginning to deviate from its constant value.

The same procedure, as described above, was used to evaluate a small polymer sample submerged in a liquid (glycerol) within a glass bulb with a precision calibrated glass capillary attached as a stem, sealing the unit.

Considering that the specific volume of the polymer is a function of temperature as well as the liquid, the thermal expansion coefficient was then obtained using linear regression, having a slope and α_{polymer} calculated from two alternative equations derived from the principle of linear additivity of volume.

Results and discussion

The thermal expansion coefficients of the liquids were obtained experimentally by means of a slope from graph, Figure 2, when the volume was measured in function of temperature, and the data of the volumes were subsequently plotted as $\ln(v)$ versus temperature.

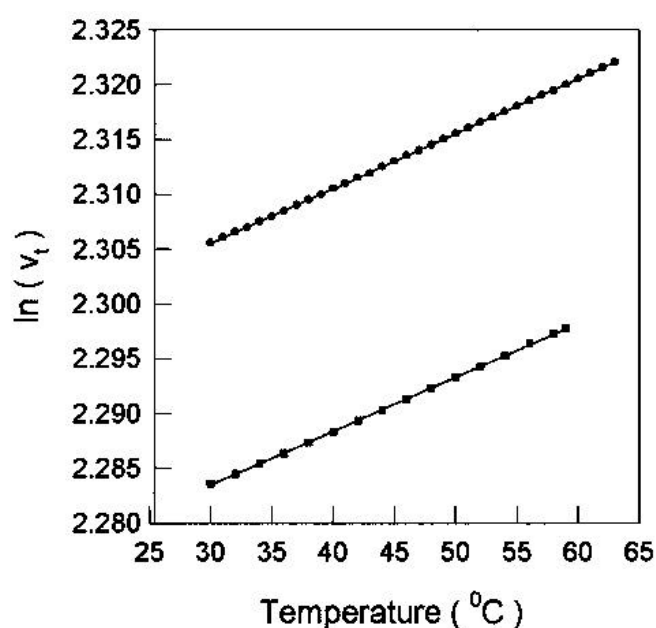


Figure 2. Calibration curves for the non-solvent glycerol dilatometer $\alpha_{\text{total}} = (\text{glycerol}) = 4,9992 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ and the non-solvent glycerol plus polymer dilatometer (PS) $= 4,7636 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

The thermal expansion coefficients of the liquids are shown in Table 1.

Table 1. Thermal Expansion Coefficient (liquid)

	$\alpha_{\text{liq}} 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$	r^2	Literature
Glycerol	4,9992	0,9999	5,200 ⁽⁴⁾ & 4,99 ⁽⁵⁾
Mercury	1,8885	0,9996	1,811 ⁽⁴⁾ & 1,80 ⁽⁵⁾
Benzaldehyde	8,4161	0,9999	

For the polymer immersed within the liquid, the total thermal expansion coefficient was obtained experimentally by means of the slope of graph, Figure 2. The total volume was measured as a function of the temperature, and the data from the total volume were plotted as in (V_t) versus temperature. The total thermal expansion coefficients are shown in Table 2.

Table 2. Thermal Expansion Coefficient (polymer)

	$\alpha_{\text{poli}} \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Equation (4) $\alpha_{\text{poli}} \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Equation (8) $\alpha_{\text{poli}} \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Literature
Polystyrene	4,7636	1,7425	1,7507	1,7-2,1 ⁽⁶⁾
Polyoxynethylene	4,9251	3,3287	3,2365	1,0 - 1,4*

Two equations for determining the thermal expansion coefficient of a solid polymer were derived using the principle of linear additivity of volume of the polymer and a non - solvent (liquid). The expression can be described as:

$$V_{\text{total}} = V_{\text{poli}} + V_{\text{liq}} \quad (1)$$

and using the partial derivative with respect to temperature at constant pressure and composition,

$$\left(\frac{\partial V_{\text{total}}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V_{\text{poli}}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial V_{\text{liq}}}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

By definition $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = v\alpha$, thus:

$$\alpha_{\text{total}} V_{\text{total}} = \alpha_{\text{poli}} V_{\text{poli}} + \alpha_{\text{liq}} V_{\text{liq}} \quad (3)$$

Considering that the variation of the partial fraction, ϕ_{poli} , of polymer volume, is negligible within the experimental temperature range, the equation used for calculating the thermal expansion coefficient of the polymer is expressed in terms of the partial fraction, ϕ_{poli} , of polymer volume.

$$\alpha_{\text{poli}} = \frac{\alpha_{\text{total}} - (1 - \phi_{\text{poli}})\alpha_{\text{liq}}}{\phi_{\text{poli}}} \quad (4)$$

where: $\phi_{\text{poli}} = v_{\text{poli}} / v_{\text{total}}$, v_{poli} = polymer volume, w_{poli} = polymer mass, ρ_{poli} = polymer density, v_{poli} = total volume of polymer and non - solvent in the dilatometer at initial experimental temperature.

The values of the thermal expansion coefficient of the polymers (Table 2) obtained by means of the equation (4) can be easily shown, taking into account that the mass, density, total volume, and were determined experimentally.

Since the volume of the polymer and liquid are a function of the temperature, a more rigorous way of expressing equation (4) is to include the volume-temperature relationship by way of the definition of the thermal expansion coefficient is integrated at constant α ;

$$V_i = V(T) = V(T_0) \exp[\alpha(T - T_0)] \quad (5)$$

where: T = experimental temperature, T_0 = initial experimental temperature, and (T) indicates a function of temperature.

The volume-temperature relation via definition of the thermal expansion coefficient of each sample was defined,

$$V_{\text{poli}} = \left(\frac{W_{\text{poli}}}{\rho_{\text{poli}}} (T_o) \right) \exp \left[\alpha_{\text{poli}} (T - T_o) \right] \quad (6)$$

and

$$V_{\text{liq}} = \left(V_{\text{total}}(T_o) - \frac{W_{\text{poli}}}{\rho_{\text{poli}}} (T_o) \right) \exp \left[\alpha_{\text{liq}} (T - T_o) \right] \quad (7)$$

where: w_{poli} = polymer mass, ρ_{poli} = polymer density, $v_{\text{total}}(T_o)$ = total volume of polymer and non - solvent in the dilatometer at initial experimental temperature, and α_i = thermal expansion of sample i.

Subsequently, the determination of the thermal expansion coefficient of the polymer may be calculated, substituting (6) and (7) into (3),

$$\alpha_{\text{total}} V_{\text{total}}(T) = \alpha_{\text{poli}} \left(\frac{W_{\text{poli}}}{\rho_{\text{poli}}} (T_o) \right) \exp \left[\alpha_{\text{poli}} (T - T_o) \right] + \alpha_{\text{liq}} \left(V_{\text{total}}(T_o) - \frac{W_{\text{poli}}}{\rho_{\text{poli}}} (T_o) \right) \exp \left[\alpha_{\text{liq}} (T - T_o) \right]$$

rearranging, as such:

$$f(\alpha_{\text{poly}}, V_{\text{total}}, T) = \alpha_{\text{poli}} \cdot V_{\text{poli}}(T_o) \exp \left[\alpha_{\text{poli}} (T - T_o) \right] + \alpha_{\text{liq}} \cdot V_{\text{liq}}(T_o) \exp \left[\alpha_{\text{liq}} (T - T_o) \right] - \alpha_{\text{total}} V_{\text{total}}(T) = 0 \quad (8)$$

where: $v_{\text{poli}}(T_o)$ = volume of polymer at initial experimental temperature, $V_{\text{liq}}(T)$ = volume of the-liquid at initial experimental temperature, $v_{\text{total}}(T) =$

total volume of polymer and non - solvent in the dilatometer at experimental temperature.

The solution of equation (8), starting from the set (v_i, T_i) of experimental data, is obtained by way of the root $f(v, T) = 0$, within the variable v . The coefficients of thermal expansion of the polymer were obtained utilizing the software, Mathcad 6 plus. Figure 3, shown below, displays a set of i data corresponding to (v_i, T_i) , the respective thermal expansion coefficients of the polymer α_i .

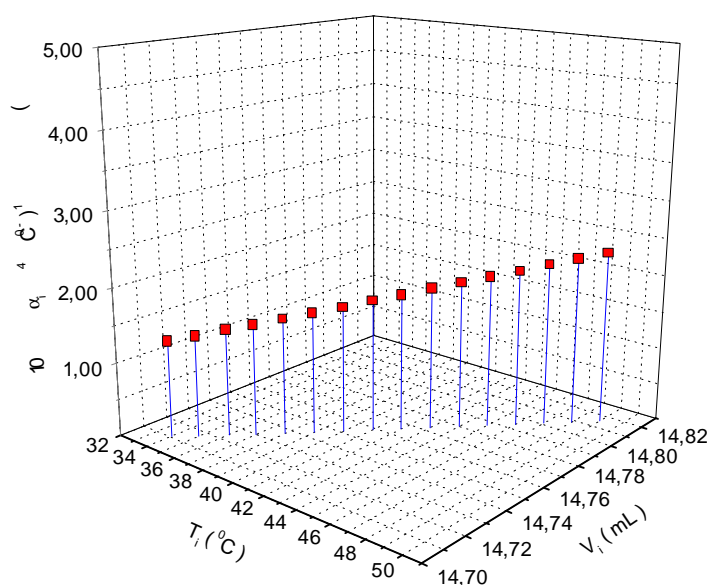


Figure 3. The thermal expansion coefficients of polystyrene (PS) were determined, starting from a set of experimental data (v_i, T_i) , obtained by means of an equation derived using the software Mathcad 6 plus.

For the set of calculated, the experimental error, (E_1) , was obtained from the difference between the optimum value of a_1 and the experimentally calculated a_1 squared. The sum of the error E_1 , is the total experimental error, (E) .

$$E_i = (a_{poli} - a_i)^2 \quad \text{and} \quad E = \sum_{i=1}^n E_i = \sum_{i=1}^n (a_{poli} - a_i)^2$$

The value of the thermal expansion coefficient of the polymer, which minimizes the total error (E), is shown:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a_i} \right) = -2 \sum_{i=1}^n (a_{poli} - a_i) = 2 \left(-na_{poli} + \sum_{i=1}^n a_i \right) = 0$$

As can be observed, the the arithmetic average of all α_i ,

$$a_{poli} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i}{n}$$

And the is, in fact, a minimum point, therefore:

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha_i^2} \right) = 2n > 0$$

The thermal expansion coefficients of the polymers, obtained by means of two equations, are shown in Table 2.

There are various sources of experimental error which may contribute to error in the determination of the thermal expansion coefficient. The principles are: measurements, thermal gradients, and calibration of the dilatometer. Density measurements for the polymer samples were measured experimentally using a specific gravity bottle. There was a thermal gradient within the dilatometric apparatus due to, the capillary of the dilatometer not being totally submerged in the heat bath. Considering that only 1 to 2 % of the total volume was above the temperature of the bath, this factor must have been minimal. The thermocouple reading of the temperature of the sample may be minimally different, because the thermocouple measured the temperature of the bath, instead of the temperature within the dilatometer.

The contribution of each source of experimental error appeared to be negligible, but could be significant when all of the sources are combined.

Conclusion

Despite having various sources of experimental error, the expansion coefficient of liquids appears to be negligible and within a small range, if compared with the values found in the literature. The glycerol, in addition to showing negligible evaporation within the range of temperature used, showed a calibration curve with an index of correlation 0.99996 and a thermal expansion coefficient of $4,9992 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. This value is within 2 to 4 % of the values in the literature.^{4,5} In the same manner, the thermal expansion coefficient of mercury, $1,8455 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, determined experimentally is within 2 to 3 %.

The expansion coefficients of the polymers determined by means of the equations 4 and 8 are within the ranges found in the literature⁶. For the polymer thermal expansion coefficients of the polymers obtained by means of equation 4, the values do not differ significantly from those the values obtained by means of equation 8, which take into consideration that the volume of the each sample is a function of temperature. The thermal expansion coefficients, obtained from the use of equation 8, are not algebraically explicit from usage of a simple mathematical expression and require a software program in order to be determined. The improvement in the calculation incorporating equation 8 may be done by expanding the range of temperature within the volumetric scale of the dilatometer. These

modifications will be reported in the future.

Therefore, the experimental procedure and the equations derived from the principle of linear additivity of volume may be considered as an efficient, advantageous and cost-effective alternative method for the determination of the thermal expansion coefficient of anisotropic polymeric materials.

Acknowledgements

The authors thank Dr. Izo Milton Zani, Department of Stomatology, Federal University of Santa Catarina (UFSC) for encouragement and motivation to complete this annotations notebook, which was supported by the Brazilian Agency CAPES.

Literature Citations

1. Allcock, HR; & Lampe, FW; Contemporary Polymer Science, Prentice - Hall, Inc, New Jersey (1990).
2. Sperling, LH; Introduction to Physical Polymer Science, John Willey, NewYork (1986).
3. Krishnan; RS; Srinivasan, R; & Devanarayanan, S; Thermal Expansion of Crystals, Pergamon Press: Oxford (1979).
4. Lide, DR; Fluid Properties, in CRC Hand book of Chemistry and Physics (77th Edition) Lide, DR & Fredeenkse, HP R; eds., CRC Press, Inc. Boca Raton (1996).
5. Ohanian, HC; Principles of Physics, Rensselaer Polytechnic Institute, W. W. Northon & Company, New York (1994).
6. Brandrup, J; Immergut, EH; Polymer Handbook, Third Edition, John & Sons, New York (1989).